

# CHIMICA

SCHEMI E TAVOLE DI SINTESI. DISEGNI ESPLICATIVI

Per memorizzare rapidamente i concetti-guida della chimica generale, inorganica e organica. Studiare in sintesi i modelli atomici della materia. Il sistema periodico degli elementi. Gli stati fisici. I legami chimici e le reazioni. La chimica del carbonio.

# TUTTO

Studio • Riepilogo • Sintesi

**DeAGOSTINI**

## LO STUDIO

IN 21 CAPITOLI LA CHIMICA INORGANICA E ORGANICA  
STRUTTURA DELLA MATERIA E LEGAMI CHIMICI; GAS,  
LIQUIDI, SOLIDI E SOLUZIONI - TRASFORMAZIONI  
CHIMICHE; CHIMICA DEL CARBONIO; CHIMICA E AMBIENTE

## LA SINTESI

INTRODUZIONE AI CAPITOLI PER INQUADRARE  
GLI ARGOMENTI - GLOSSARI DEI TERMINI E DEI CONCETTI  
DA RICORDARE - TABELLE E SCHEMI RIASSUNTIVI  
TEST PER L'AUTOVERIFICA DEI LIVELLI DI APPRENDIMENTO

# TUTTO

Studio • Riepilogo • Sintesi

# CHIMICA

SCHEMI E TAVOLE DI SINTESI. DISEGNI ESPLICATIVI



**D'AGOSTINI**

SETTORE DIZIONARI E OPERE DI BASE

*Caporedattore:* Valeria Camaschella

*Art director:* Marco Santini

*Coordinamento produzione:* Alberto Nava

*Testi:* Graziella Foà Portaleone; Ettore Ughi

*Revisione:* Gaetano Braccini

*Copertina:* Marco Santini

ISBN 978-88-418-6932-1

© Istituto Geografico De Agostini, Novara 1997, 2004, 2008, 2009

[www.deagostini.it](http://www.deagostini.it)

Redazione: corso della Vittoria 91, 28100 Novara

prima edizione elettronica, marzo 2011

Tutti i diritti sono riservati. Nessuna parte di questo volume può essere riprodotta, memorizzata o trasmessa in alcuna forma o con alcun mezzo elettronico, meccanico, in fotocopia, in disco o in altro modo, compresi cinema, radio, televisione, senza autorizzazione scritta dell'Editore.

Le copie per uso personale del lettore possono essere effettuate nei limiti del 15% di ciascun volume/fascicolo di periodico dietro pagamento alla SIAE del compenso previsto dall'art. 68, commi 4 e 5, della legge 22 aprile 1941 n. 633.

Le riproduzioni effettuate per finalità di carattere professionale, economico, commerciale o comunque per uso diverso da quello personale possono essere effettuate a seguito di specifica autorizzazione rilasciata da AIDRO, Corso di Porta Romana n. 108, Milano 20122, e-mail [segreteria@aidro.org](mailto:segreteria@aidro.org) e sito web [www.aidro.org](http://www.aidro.org)

L

a chimica è la scienza che studia il comportamento della materia in termini di trasformazioni della sua costituzione atomica e molecolare. In tali trasformazioni, o reazioni chimiche, avvengono combinazioni e ricombinazioni di elementi, nel corso delle quali si modellano e rimodellano continuamente le sostanze di cui sono fatti i componenti minerali della Terra e gli esseri viventi. Il nostro stesso organismo funziona in base a un complesso intreccio di reazioni chimiche, che assicurano straordinaria efficienza ai suoi delicati processi biologici.

Gli innumerevoli materiali e prodotti che sono indispensabili alla nostra esistenza (carburanti, materie plastiche, fibre sintetiche, fertilizzanti, farmaci, componenti elettronici ecc.) rientrano, più o meno strettamente, nella sfera di attività della chimica. Nella chimica, più che in altre discipline scientifiche, coesistono in uno stretto legame studio teorico e ricerca applicata, per mezzo della quale le conoscenze scientifiche sono trasferite in tecnologie, metodi, processi destinati a svolgere le più svariate funzioni pratiche.

La chimica è quindi una scienza che ci riguarda molto "da vicino" e il suo studio può rafforzare la nostra capacità di osservare e comprendere aspetti e fenomeni non solo del mondo naturale, ma anche della complessa realtà tecnologica in cui siamo immersi.

Tutto Chimica si propone di fornire, attraverso un sintetico percorso di lettura, una trattazione degli argomenti e dei temi che costituiscono il bagaglio di conoscenze portanti della disciplina, tra cui citiamo alcuni principali: proprietà e classificazione della materia, costituzione dell'atomo e cenni dell'interpretazione della struttura elettronica secondo la moderna teoria quantomeccanica, la natura del legame chimico, il meccanismo delle reazioni chimiche e il concetto di equilibrio chimico alla luce dei principi termodinamici, il comportamento degli acidi e delle basi, la chimica del carbonio (natura dei composti organici e descrizione delle fondamentali classi di tali composti, compresi i principali gruppi di molecole di importanza biologica), i rapporti tra chimica e ambiente.

# Guida alla consultazione

Sintesi introduttiva al capitolo

## 6 Classificazione e nomenclatura dei composti inorganici

Una prima grande distinzione nell'ambito dei composti chimici li suddivide in **composti inorganici** e **composti organici**. I composti inorganici sono stati tradizionalmente classificati in gruppi aventi caratteristiche omogenee quanto a comportamento chimico (**ossidi basici, ossidi acidi o anidridi, idrossidi, acidi, sali**). A partire da questa classificazione, basata sulla distinzione degli elementi tra metalli e non metalli, è stata elaborata nel tempo una **nomenclatura tradizionale** non sistematica dei composti chimici; per sopprimere ad alcune inadeguatezze e ambiguità della nomenclatura tradizionale è stato introdotto ufficialmente nel 1971 un sistema internazionale di **nomenclatura razionale o IUPAC**, basato sulla **distinzione dei composti inorganici in binari** (formati da due elementi) e **ternari** (formati da tre elementi) e che consente senza equivoci di risalire alla formula del composto dal nome e viceversa.

### 6.1 Criteri di classificazione

Tradizionalmente i composti inorganici sono stati riuniti in gruppi dalle caratteristiche omogenee in termini di comportamento chimico.

La formazione dei vari tipi di composti inorganici esistenti in natura si spiega **tenendo conto delle proprietà metalliche o non metalliche degli elementi** e dell'abbondante presenza nel nostro pianeta di acqua e di ossigeno, elemento estremamente reattivo.

Dalle reazioni degli elementi tra di loro e con ossigeno e acqua derivano le seguenti classi principali di composti inorganici (v. fig. 6.1):

1. **ossidi basici**; 2. **ossidi acidi o anidridi**; 3. **idrossidi**; 4. **acidi** (distinti in **ossidi acidi e idracidi**); 5. **sali** (distinti in **sali degli ossiacidi e sali degli idracidi**).

I vari composti sono denominati secondo un sistema di **nomenclatura**, cioè un **linguaggio sintetico** che permette di fornire informazioni sulla loro natura e la loro composizione. Attualmente in chimica si fa riferimento a due tipi di nomenclatura (v. riquadro 1):

1. la **nomenclatura tradizionale**, basata sulla distinzione tra **metalli e non metalli**, che, pur essendo efficace nel rendere

la nomenclatura tradizionale

67

Paragrafi numerati per capitolo

Testo con i concetti principali evidenziati in nero

Schema esplicativo

6 - Classificazione e nomenclatura dei composti inorganici

Figura 6.1  
SCHEMA DELLE CORRELAZIONI TRA I PRINCIPALI GRUPPI DI COMPOSTI INORGANICI



conto delle proprietà chimiche dei composti, ha l'inconveniente della scarsa sistematicità.

2. la **nomenclatura razionale**, o **IUPAC**, basata su criteri rigorosi e universali, ufficialmente adottata a livello internazionale nel 1971. La **nomenclatura razionale** suddivide i composti chimici in due grandi gruppi: **composti binari**, formati da due elementi, e **composti ternari**, formati da tre elementi. La tabella 6.1 A fornisce la correlazione tra questa suddivisione e quella tradizionale dei composti chimici.

#### 1. Della nomenclatura tradizionale alla nomenclatura razionale o IUPAC

Già dagli inizi del 1800 i chimici, dovendo affrontare il problema di come attribuire un nome ai composti chimici che andavano identificando, hanno iniziato a fissare dei criteri di nomenclatura. Nel corso del tempo si è venuta codificando una serie di norme non sistematiche seguite, con varianti da paese a paese, fino a oltre la metà del nostro secolo (**nomenclatura tradizionale**).

Nel 1959, un apposito organismo scientifico internazionale, noto come **IUPAC** (International Union of Pure and Applied Chemistry), ha codificato una serie di regole razionali di denominazione dei composti chimici che nel 1971 sono state ufficialmente approvate e adottate in tutto il mondo. Queste regole, che costituiscono la **nomenclatura razionale o IUPAC**, sono basate su rigorosi criteri sistematici e permettono di risalire più facilmente del nome del composto alla sua formula, e viceversa. La sostituzione della nomenclatura tradizionale con la nomenclatura IUPAC si va gradualmente generalizzando, anche se di fatto i due sistemi ancora coesistono nella pratica chimica. Nei casi in cui la denominazione tradizionale è radicata dall'uso e non genera dubbi sulla formula, essa viene mantenuta nelle nomenclature IUPAC (per esempio, composti come  $H_2O$ ,  $CH_4$  e  $NH_3$  sono ancora denominati rispettivamente acqua, metano e ammoniaca).

68

Riquadro di approfondimento

Il volume è diviso in quattro sezioni. Una prima sezione, dedicata alla **struttura atomica molecolare della materia e al legame chimico**, descrive le proprietà generali della materia, la struttura di atomi e molecole, il sistema periodico degli elementi, i legami chimici, la classificazione e la nomenclatura dei composti chimici, la rappresentazione e la classificazione delle reazioni. La seconda analizza **gli stati di aggregazione della materia** (gas, liquidi, solidi) e le soluzioni. La terza sezione ha come tema **la comprensione e il controllo delle trasformazioni chimiche**, dalla cinetica e dall'equilibrio chimici alla



da un **cappello introduttivo**, che fornisce un breve quadro d'insieme degli argomenti trattati. Numerosi **disegni esplicativi e tabelle e schemi riassuntivi** aiutano la piena comprensione del testo e la ricapitolazione della materia.

I capitoli sono conclusi da **glossari** dei termini da ricordare.

Le frequenti **note a margine** permettono la rapida individuazione dei temi principali e agevolano la loro ricapitolazione per il ripasso.

All'interno del testo sono **evidenziati in carattere nero oppure in corsivo** le definizioni, le regole e le espressioni che è particolarmente utile ricordare.

I **test di verifica** consentono, mediante il confronto delle risposte al loro piede, di controllare autonomamente il proprio livello di preparazione.

Numerosi **riquadri di approfondimento** trattano temi particolari e aspetti tecnologici e forniscono notizie aggiuntive per integrare gli argomenti della trattazione principale e allargarne il margine di comprensione.

# Indice

---

## **LA STRUTTURA ATOMICO-MOLECOLARE DELLA MATERIA E IL LEGAME CHIMICO**

|   |   |    |
|---|---|----|
| 1 | La materia e le sue proprietà                             | 10 |
| 2 | La struttura microscopica della materia: atomi e molecole | 23 |
| 3 | La struttura dell'atomo                                   | 32 |
| 4 | Il sistema periodico degli elementi                       | 44 |
| 5 | I legami chimici  | 52 |
| 6 | Classificazione e nomenclatura dei composti inorganici    | 67 |
| 7 | Le reazioni chimiche                                      | 78 |

## **GLI STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA**

|    |                  |     |
|----|------------------|-----|
| 8  | Lo stato gassoso | 92  |
| 9  | Lo stato liquido | 102 |
| 10 | Lo stato solido  | 109 |
| 11 | Le soluzioni     | 118 |

## **LA COMPrensIONE E IL CONTROLLO DELLE TRASFORMAZIONI CHIMICHE**

|    |   |     |
|----|---|-----|
| 12 | La cinetica chimica e l'equilibrio chimico  | 130 |
| 13 | Termodinamica e chimica                     | 141 |
| 14 | Acidi e basi. Equilibri ionici in soluzione | 153 |
| 15 | Elettrochimica                              | 167 |
| 16 | Chimica nucleare                            | 178 |
| 17 | Chimica inorganica e descrittiva            | 187 |

## **LA CHIMICA DEL CARBONIO**

|    |  |     |
|----|--|-----|
| 18 | Il carbonio e la chimica organica        | 204 |
| 19 | Le classi dei composti organici          | 214 |
| 20 | Composti organici di interesse biologico | 235 |
| 21 | Chimica e ambiente                       | 245 |



# Che cos'è la chimica

La **chimica** è una **disciplina scientifica sperimentale** che studia la costituzione intima della materia, indagando, in particolare, la **composizione** e la **struttura** delle sostanze presenti in natura o prodotte artificialmente, nonché le **trasformazioni** che tra di esse intervengono e gli **scambi di energia** che le accompagnano.

Le **osservazioni sperimentali** consentono la formulazione di **leggi** e la elaborazione di **teorie** atte a spiegare i fenomeni osservati e da cui si possono ricavare **relazioni matematiche** che costituiscono la base per l'approfondimento dei concetti e per lo sviluppo dei vari campi di studio della chimica.

La chimica si suddivide in numerose branche di carattere teorico o applicativo:

**Chimica generale:** tratta dei principi e delle leggi fondamentali.

**Chimica inorganica:** studia gli elementi e le loro combinazioni, a eccezione del carbonio.

**Chimica organica:** studia il carbonio, l'elemento che, con i suoi composti, è alla base dell'architettura degli organismi viventi (nell'ambito della chimica organica si distingue la **chimica macromolecolare**, che si occupa delle proprietà e delle applicazioni dei composti formati da molecole di grandi dimensioni o macromolecole, che rivestono grande importanza industriale (materie plastiche, fibre sintetiche e gomme).

**Chimica analitica:** studia la composizione delle sostanze e ricerca tecniche e metodi per identificarle, separarle e dosarle.

**Chimica fisica:** si propone di interpretare, con mezzi di indagine attinti alla fisica, aspetti relativi ai fenomeni chimici, in modo il più possibile generale, portando sempre più la chimica ad assumere il carattere di scienza esatta (la chimica fisica si divide a sua volta in diversi settori di cui i principali sono: strutturalistica, cinetica chimica, termodinamica chimica, termochimica, elettrochimica, fotochimica; un particolare ramo della chimica fisica è la

**chimica teorica** che ne interpreta le leggi in base ai concetti della meccanica quantistica).

**Chimica nucleare:** studia la sintesi degli elementi transuranici, le proprietà e le reazioni degli isotopi radioattivi e i mutamenti che le reazioni nucleari comportano nelle specie chimiche.

**Chimica biologica o biochimica:** studia i processi chimici alla base dei complessi fenomeni che caratterizzano gli organismi viventi.

**Chimica industriale:** si occupa della produzione su larga scala degli innumerevoli derivati indispensabili in svariati settori di attività industriale o utilizzati per la preparazione di beni di consumo.

**Chimica farmaceutica:** studia le sostanze medicamentose naturali e sintetiche e ricerca nuovi farmaci.

---

# **LA STRUTTURA ATOMICO-MOLECOLARE DELLA MATERIA E IL LEGAME CHIMICO**

- 1 - La materia e le sue proprietà**
  - 2 - La struttura microscopica della materia:  
atomi e molecole**
  - 3 - La struttura dell'atomo**
  - 4 - Il sistema periodico degli elementi**
  - 5 - I legami chimici**
  - 6 - Classificazione e nomenclatura  
dei composti inorganici**
  - 7 - Le reazioni chimiche**
-

# 1 La materia e le sue proprietà

---

Il primo livello di studio della **materia** che ci circonda comporta l'inquadramento e la descrizione delle sue proprietà misurabili, o **grandezze**, quali la **massa**, il **volume**, la **densità**, l'**energia**, e la **temperatura**. Queste nozioni fanno da presupposto per la comprensione della struttura microscopica della materia, che si presenta discontinua, in quanto costituita da minuscole particelle (gli atomi, che saranno oggetto del secondo e più profondo livello di studio). I corpi materiali possono essere distinti e classificati in rapporto ai diversi **stati fisici**, o **stati di aggregazione**, in cui si manifestano e in rapporto alla **composizione omogenea** o **eterogenea** in cui si presentano. Osservando, inoltre, le **trasformazioni tra gli stati di aggregazione (passaggi di stato)** e il ruolo che in esse svolge l'energia, si delinea la stretta relazione che esiste tra i cambiamenti di stato della materia e le variazioni di energia a essi associate.

## 1.1 Caratteristiche generali della materia

Materia

Per *materia* si intende tutto ciò che occupa uno spazio. La **massa di un corpo** (intendendosi per corpo: una qualunque porzione limitata di materia) ne rappresenta la quantità di materia o, in termini più rigorosi, ne esprime l'*inerzia*, cioè la resistenza che oppone a variazioni del suo stato di quiete o di moto. La massa di un corpo è la stessa in ogni punto dell'universo, mentre varia il suo **peso** (che è la forza con cui una massa viene attratta in un campo gravitazionale, quale quello prodotto dalla massa terrestre).

Qualità  
o proprietà  
della materia

Volume, massa e peso sono alcune delle qualità o proprietà della materia sulla cui osservazione si basa il suo studio scientifico. Altre proprietà della materia sono per esempio: la **densità** (data dal rapporto massa/volume), la **durezza**, il **colore**, l'**odore**, la **temperatura**, la **conducibilità elettrica**, lo **stato fisico** (solido, liquido o aeriforme).

Proprietà  
estensive  
e proprietà  
intensive

Sono dette *proprietà estensive* quelle che dipendono dall'*estensione* (cioè dalla quantità) del campione di materia considerato, come per esempio il volume, la massa, il peso, l'energia.

Sono dette *proprietà intensive* quelle che non dipendono dall'estensione del campione, come, per esempio, la densità, il colore, la temperatura, la conducibilità elettrica.

Le proprietà intensive sono quelle più significative per identificare i vari tipi di materia, le *sostanze*, di cui sono formati i corpi (*una sostanza è un particolare tipo di materia che possiede proprietà specifiche che la distinguono da tutti gli altri*

*tipi di materia*). La grande varietà dei corpi è dovuta alla grande varietà di sostanze componenti, ciascuna delle quali è formata da un differente tipo o da differenti combinazioni di tipi di *particelle discrete* (gli *atomi*).

## 1.2 Grandezze e unità di misura

Per poter definire in termini quantitativi il comportamento di un campione di materia occorre esprimere con una *misura* le sue proprietà. **Le proprietà della materia che si possono misurare sono dette grandezze** (lo sono per esempio, la massa, il volume, il peso, ma non la lucentezza o l'odore).

Per misurare una grandezza occorre confrontarla con una **unità di misura**, cioè *con una grandezza di riferimento ad essa omogenea e di valore unitario*. Per convenienza vengono stabilite le unità di misura solo di alcune **grandezze fondamentali** e da queste vengono ricavate le unità relative alle altre **grandezze derivate**. Il gruppo di unità di misura che nasce dall'adozione di alcune unità fondamentali si chiama *sistema di unità di misura*. Un tale sistema adottato universalmente in campo scientifico è chiamato **Sistema Internazionale (SI)**. Le grandezze fondamentali (v. tab. 1.1) del SI attualmente sono sette: **lunghezza, massa, tempo, intensità di corrente elettrica, temperatura, quantità di sostanza e intensità luminosa**. Alcune unità derivate sono elencate nella tabella 1.2. In alcuni casi le unità di misura fondamentali e derivate sono troppo piccole o troppo grandi per l'uso pratico. Si utilizzano perciò, rispettivamente, dei loro *multipli* e *sottomultipli*, caratterizzati da prefissi. Così, per esempio, mille metri equivalgono a un *kilometro* e un milionesimo di secondo a un *nanosecondo* (v. tab. 1.3). Accenneremo brevemente ad alcune grandezze di uso più corrente.

Grandezze:  
le proprietà  
misurabili

Unità di misura

Grandezze  
fondamentali  
e derivate

Sistema  
internazionale

### ■ Massa

Come già detto la **massa (*m*) di un corpo è la misura della sua inerzia** (in termini meno rigorosi è la quantità di materia del corpo). *L'unità di misura della massa è il kilogrammo (kg)*. La misura delle masse si effettua per confronto con masse campione per mezzo di una *bilancia*.

Unità di misura  
della massa:  
kilogrammo

### ■ Quantità di materia

L'unità di misura del SI è la mole (*mol*) (vedi 2.5).

### ■ Intensità di corrente elettrica

La corrente elettrica è data da un flusso di particelle cariche ed è quindi esprimibile come la quantità di carica che si muove nell'unità di tempo. L'unità di misura nel SI è l'*ampere* (A).

## ■ Forza

Unità di misura  
della forza:  
newton

Si intende per forza ( $F$ ) l'agente fisico capace di fare variare lo stato di quiete o di moto di un corpo di massa  $m$ , facendo sì che esso acquisti un'accelerazione  $a$ , secondo la relazione:  $F = m \cdot a$ .

L'unità di misura della forza è il newton (N).

Peso

Il peso ( $P$ ) è la forza con cui un corpo di massa  $m$  viene attratto dalla Terra, secondo la relazione:  $P = m \cdot g$ , dove  $g$  è l'accelerazione di gravità (uguale per tutti i corpi in uno stesso luogo). Poiché peso e massa sono tra loro proporzionali, per due diversi corpi il rapporto tra i due rispettivi pesi è uguale al rapporto tra le due masse corrispondenti.

Unità di misura del  
peso: newton  
(anche  
kilogrammo-peso)

L'unità di misura del peso, in quanto forza, è il **newton**, ma nella pratica corrente si usa il **kilogrammo** che andrebbe a rigore specificato come **kilogrammo-peso**. Gli strumenti usati per misurare il peso sono il *dinamometro* e la *bilancia a molla*.

Pressione

## ■ Pressione

La pressione ( $P$ ) è definita come il rapporto tra una forza  $F$  che agisce perpendicolarmente a una superficie e l'area  $S$  della superficie stessa, secondo la relazione:  $P = F/S$ .

| Tabella 1.1<br>GRANDEZZE E UNITÀ FONDAMENTALI<br>DEL SISTEMA INTERNAZIONALE (SI) |            |         |
|--|------------|---------|
| grandezza  | unità      | simbolo |
| lunghezza  | metro      | m       |
| massa  | kilogrammo | kg      |
| tempo  | secondo    | s       |
| intensità di<br>corrente<br>elettrica  | ampere     | A       |
| temperatura  | kelvin     | K       |
| quantità<br>di sostanza  | mole       | mol     |
| intensità<br>luminosa  | candela    | cd      |

| Tabella 1.2<br>ALCUNE GRANDEZZE E UNITÀ DERIVATE<br>DEL SISTEMA INTERNAZIONALE (SI) |                              |                   |
|---|------------------------------|-------------------|
| grandezza   | unità                        | simbolo           |
| volume  | metro cubo                   | m <sup>3</sup>    |
| densità   | kilogrammo<br>per metro cubo | kg/m <sup>3</sup> |
| forza   | newton                       | N                 |
| pressione   | pascal                       | Pa                |
| energia<br>e quantità di calore   | joule                        | J                 |

| Tabella 1.3<br>MULTIPLI E SOTTOMULTIPLI DECIMALI NEL SI |                            |         |
|---|----------------------------|---------|
| prefisso  | fattore di moltiplicazione | simbolo |
| tera  | 10 <sup>12</sup>           | T       |
| giga  | 10 <sup>9</sup>            | G       |
| mega  | 10 <sup>6</sup>            | M       |
| kilo  | 10 <sup>3</sup>            | k       |
| etto  | 10 <sup>2</sup>            | h       |
| deca  | 10 <sup>1</sup>            | da      |
| deci  | 10 <sup>-1</sup>           | d       |
| centi   | 10 <sup>-2</sup>           | c       |
| milli   | 10 <sup>-3</sup>           | m       |
| micro   | 10 <sup>-6</sup>           | μ       |
| nano  | 10 <sup>-9</sup>           | n       |
| pico  | 10 <sup>-12</sup>          | p       |
| femto   | 10 <sup>-15</sup>          | f       |
| atto  | 10 <sup>-18</sup>          | a       |

La pressione è una grandezza importante, in particolare nello studio dei gas (la pressione di un gas in un recipiente chiuso è dovuta agli urti che le singole particelle di gas, in continuo movimento, esercitano sulle pareti del recipiente). L'**unità di misura della pressione è il pascal (Pa)**:  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ; altre unità di misura in uso sono il **bar** e l'**atmosfera (atm)**:

Unità di misura della pressione: pascal (anche bar e atmosfera)

$$1 \text{ Pa} = 10^{-5} \text{ bar} = 0,987 \cdot 10^{-5} \text{ atm}$$

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa} = 1,01 \text{ bar}$$

La pressione di un gas si misura con il *manometro*, mentre la pressione atmosferica si misura con il *barometro* (la pressione atmosferica in condizioni normali è quella esercitata a livello del mare da una colonna di mercurio barometrica alta 760 mm a  $45^\circ$  di latitudine e a  $0^\circ \text{C}$ ; tale pressione è pari a un'atmosfera).

## ■ Volume

Il **volume (V)** di un corpo è la porzione di spazio che esso occupa. L'**unità di misura del volume è il metro cubo ( $\text{m}^3$ )**. Nelle operazioni correnti si usano spesso i sottomultipli, in particolare il **decimetro cubo ( $\text{dm}^3$ )**, corrispondente al volume occupato da 1 kg di acqua alla temperatura di  $4^\circ \text{C}$  ( $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ dm}^3$ ). Nelle attività di laboratorio sono usate come unità di misura del volume il **litro (l)**, corrispondente a  $1 \text{ dm}^3$ , e il **millilitro (ml)** equivalente a un centimetro cubo ( $\text{cm}^3$ ):

Unità di misura del volume: metro cubo ( $\text{m}^3$ )

$$1 \text{ l} = 1 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ ml} = 1000 \text{ cm}^3$$

Gli strumenti di laboratorio di uso più frequente per la misura del volume di liquidi includono la *buretta*, la *pipetta*, il *cilindro graduato* e il *matraccio graduato*.

## ■ Densità

Si definisce **densità (assoluta) (d)** di un corpo la **massa (m) della sua unità di volume (V)** espressa dalla relazione:

$$d = m/V$$

Unità di misura della densità: Kilogrammi al metro cubo ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

La densità si misura in **kilogrammi al metro cubo ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )** o, spesso, anche in **grammi al centimetro cubo ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )**. La densità dell'acqua distillata a  $4^\circ \text{C}$  è pari a  $1 \cdot 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$ , ossia  $1 \text{ kg}/\text{dm}^3 = 1 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

Il **peso specifico ( $P_{sp}$ )** di un corpo è invece espresso dal **rapporto tra il suo peso (P) e il suo volume (V)**:

Peso specifico

$$P_{sp} = P/V$$

La **densità relativa** di un corpo è data dal **rapporto tra la sua massa e la massa di un volume uguale di acqua alla temperatura di  $4^\circ \text{C}$** ; essendo un rapporto tra due grandezze espresse dalla medesima unità di misura, la densità relativa è un numero puro (cioè una grandezza adimensionale).

Densità relativa

### 1.3 Una grandezza particolare: l'energia

L'energia è una proprietà della materia che si manifesta sempre e ovunque si verifichino in natura cambiamenti o trasformazioni. Il concetto di energia è strettamente collegato al concetto di **lavoro di una forza**: *una forza compie lavoro quando, applicata a un corpo, ne provoca uno spostamento*. Se la direzione della forza ( $F$ ) coincide con la direzione dello spostamento ( $s$ ), il lavoro ( $L$ ) può essere definito come prodotto della forza per lo spostamento:  $L = F \cdot s$

Unità di misura dell'energia:  
joule (J)

L'energia viene usualmente definita come l'**attitudine di un corpo a compiere lavoro** (l'energia di un corpo misura il lavoro che esso è in grado di compiere).

L'**unità di misura dell'energia è il joule (J)**, che corrisponde al lavoro compiuto dalla forza di un newton per provocare lo spostamento di un metro del suo punto di applicazione.

Esistono due forme di energia fondamentali: l'energia cinetica e l'energia potenziale.

Energia cinetica ed energia potenziale

L'**energia cinetica ( $E_c$ ) è quella associata al movimento di un corpo ed è proporzionale alla massa ( $m$ ) del corpo e al quadrato della sua velocità ( $v$ ):**  $E_c = 1/2 m \cdot v^2$ .

L'**energia potenziale ( $E_p$ ) è quella associata alla posizione (rispetto a un sistema di riferimento) di un corpo sul quale agiscono forze dovute alla presenza di altri corpi**. Un caso comune è quello dell'energia potenziale gravitazionale posseduta da un corpo soggetto all'attrazione terrestre. Se il corpo di massa  $m$  si trova a un'altezza  $h$  rispetto al suolo, la sua energia potenziale è data da:  $E_p = m \cdot g \cdot h$ , cioè dal prodotto della forza peso (data da  $m \cdot g$ ) per l'altezza  $h$ . Si definisce **energia meccanica** di un corpo la **somma della sua energia cinetica e della sua energia potenziale** (v. riquadro 1).

Energia meccanica

#### 1. La trasformazione di energia potenziale in energia cinetica

Immaginiamo che un corpo sia inizialmente fermo a un'altezza  $h$  dal suolo e che venga lasciato cadere nel vuoto: prima che inizi a muoversi, la sua velocità e quindi la sua energia cinetica sono nulle mentre la sua energia potenziale è massima; quando il corpo cade la sua energia cinetica aumenta e, corrispondentemente, diminuisce la sua energia potenziale; nel momento in cui il corpo tocca il suolo, la sua energia cinetica è massima, mentre la sua energia potenziale è nulla. Ciò che avviene è una *trasformazione di energia potenziale in energia cinetica*, tale per cui l'*energia meccanica totale rimane costante*.

Energia termica

Altre forme di energia sono:

l'**energia termica**, derivante dall'incessante moto di agitazione delle particelle costituenti la materia, è data dalla *somma delle loro energie cinetiche* (la misura dell'*energia cinetica*

*media* delle particelle è data dalla *temperatura*, mentre si definisce *calore* l'energia termica che viene trasferita tra due corpi che si trovano a temperature differenti; v. par. 1.4);

l'**energia radiante** o **elettromagnetica**, derivante da *emissioni di radiazioni* da parte di corpi eccitati (per esempio, la radiazione luminosa);

Energia radiante

l'**energia chimica**, che dipende dalla *struttura atomico-molecolare* di un corpo (in particolare dalle forze dette di legame che tengono uniti gli atomi); è un tipo di energia potenziale;

Energia chimica

l'**energia elettrica**, derivante dal *moto di cariche elettriche*;

Energia elettrica

l'**energia nucleare**, che si manifesta nelle reazioni nucleari come i *processi di fissione e fusione nucleari*.

Energia nucleare

Tutte le varie forme di energia si possono convertire le une alle altre e possono essere trasferite da un corpo all'altro; tuttavia, **la somma totale dell'energia prima e dopo una qualunque trasformazione è la stessa**; in altre parole, **l'energia totale rimane costante**: è questa **la legge di conservazione dell'energia**, che può essere espressa nella forma: *l'energia non viene creata né distrutta* (v. riquadro 2).

Legge di conservazione dell'energia

## 2. Equivalenza massa-energia

Tra l'energia e la massa esiste una fondamentale relazione, scoperta dal fisico A. Einstein (1905), espressa dall'equazione:  $E = m \cdot c^2$ , dove  $c$  è la velocità della luce (pari a  $3 \cdot 10^8$  m/s). L'equazione di Einstein implica che energia e massa sono equivalenti: la massa può essere trasformata in energia e l'energia può essere trasformata in massa. Ciò comporta il **principio di conservazione della massa-energia**: non vi è conservazione della massa o dell'energia considerate separatamente ma vi è conservazione dell'insieme delle due: a una diminuzione della massa pari a  $\Delta m$  deve corrispondere un aumento dell'energia pari a  $\Delta m \cdot c^2$ . Poiché il prodotto  $m \cdot c^2$  è un numero molto grande, la trasformazione di una massa anche molto piccola di materia determina la produzione di una quantità enorme di energia, come avviene, per esempio, nelle *reazioni di fissione e di fusione nucleari*.

## 1.4 Calore e temperatura

Il **calore** è una **forma di energia**, correlata all'energia termica, che viene trasferita tra due corpi che si trovano a **temperatura differente** (è quindi un'energia in transito).

L'unità di misura del calore è il **joule (J)**, ma in chimica si fa **frequente uso della caloria (cal)**, definita come la quantità di calore necessaria per innalzare la temperatura di 1 g di acqua distillata da 14,5 °C a 15,5 °C, alla pressione di 1 atm. Poiché la caloria è un'unità di misura molto piccola, spesso si utilizza un suo multiplo, la **kilocaloria (kcal)**, equivalente a 1000 cal; la caloria a sua volta corrisponde a 4,184 J:

Unità di misura del calore:  
joule (J)  
(anche caloria)

$$1 \text{ kcal} = 1000 \text{ cal} \quad 1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J} \quad 1 \text{ kcal} = 4184 \text{ J}$$



Lo strumento utilizzato in particolare in chimica per misurare quantità di calore è il *calorimetro*.

La **temperatura** è una *proprietà della materia che indica la tendenza dei corpi a trasferire calore dall'uno all'altro*. Essa è la misura dell'*energia cinetica media* delle particelle dovute al loro incessante movimento. Un corpo a temperatura più alta è in grado di *trasferire calore ai corpi aventi temperature più basse* e non viceversa.

Unità di misura della temperatura: il kelvin (K) e il grado Celsius (°C)

La misura della temperatura viene effettuata per mezzo di termometri. L'**unità di misura della temperatura nel Sistema Internazionale** è il **kelvin (K)** riferito alla *scala assoluta delle temperature*. Un'altra unità di misura è il **grado Celsius o grado centigrado (°C)**, riferito alla scala Celsius o centigrada.

La scala Kelvin è detta assoluta perché in essa lo zero coincide con lo **zero assoluto**, cioè la temperatura più bassa alla quale i corpi possono avvicinarsi (allo zero assoluto dovrebbe cessare ogni movimento traslatorio delle particelle costituenti la materia). Nella scala Kelvin la temperatura di congelamento dell'acqua corrisponde a 273 K e quella di ebollizione dell'acqua a 373 K; l'intervallo è suddiviso in 100 parti uguali. Nella scala Celsius la temperatura di congelamento e quella di ebollizione dell'acqua corrispondono, rispettivamente, a 0 °C e a 100 °C (l'intervallo è suddiviso in 100 parti uguali). Lo zero assoluto (0 K) corrisponde a -273,15 °C. Per passare dall'una all'altra delle due scale termometriche valgono le relazioni:

$$K = ^\circ C + 273,15; \quad ^\circ C = K - 273,15$$

che spesso vengono semplificate a

$$K = ^\circ C + 273; \quad ^\circ C = K - 273$$

## 1.5 Gli stati fisici della materia

Se scegliamo a caso diversi campioni di materia (che possiamo chiamare materiali) formati da una o più sostanze, il primo e più evidente criterio di classificazione è quello che si basa sullo **stato fisico** o **stato di aggregazione** in cui si presentano: questo può essere **solido**, **liquido** o **aeriforme**.

Stato solido

I materiali allo *stato solido* sono relativamente incompressibili e hanno una forma e un volume ben definiti (per esempio, ghiaccio, sale da cucina, ferro, roccia).

Stato liquido

I materiali allo *stato liquido* sono relativamente incompressibili, hanno un volume definito e una forma indefinita (per esempio, acqua, mercurio, olio, alcol).

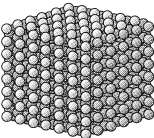
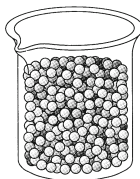
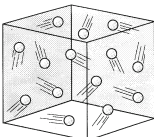
Stato aeriforme

I materiali allo *stato aeriforme* (*gas e vapori*) sono facilmente comprimibili e hanno una forma e un volume indefiniti per cui riempiono completamente lo spazio del recipiente in cui sono contenuti (per esempio, il vapor d'acqua,

e i gas presenti nell'atmosfera, quali l'ossigeno e l'azoto; per la distinzione tra gas e vapore v. riquadro 3).

Uno stesso materiale può presentarsi in ciascuno dei tre differenti stati fisici. Ciò dipende, oltre che dalla sua *natura chimica*, che determina l'entità delle *forze di coesione* che mantengono "aggregate" le sue particelle costituenti, dalle condizioni di temperatura e pressione che influenzano l'energia delle particelle e quindi le forze di coesione stesse (v. tab. 1.4; v. capp. 9, 10 e 11).

**Tabella 1.4**  
**STATI DI AGGREGAZIONE**

| <i>stato</i>   |  | <i>caratteristiche</i>  |
|--|--|---|
| <b>solido</b><br>possiede forma e volume propri;<br>è praticamente incompressibile;<br>presenta spesso struttura<br>cristallina che si riflette nella<br>forma geometrica regolare |   | le particelle sono molto vicine tra loro,<br>con limitatissime possibilità di movimento,<br>a causa di forze di coesione di elevata<br>intensità  |
| <b>liquido</b><br>possiede volume proprio;<br>è praticamente incompressibile;<br>assume la forma del recipiente<br>che lo contiene   |   | le particelle sono in genere più<br>distanziate rispetto al caso<br>di un solido e posseggono<br>una maggiore possibilità<br>di movimento, essendo le forze<br>di coesione meno forti       |
| <b>aeriforme</b><br>non possiede forma e volume<br>propri; si comprime facilmente;<br>tende a occupare tutto il volume<br>del recipiente che lo contiene                           |  | le particelle hanno distanze reciproche<br>molto elevate, per cui l'influsso delle<br>forze di coesione è minimo; esse sono<br>quindi dotate di movimento rapido,<br>continuo e disordinato |

Sono detti **passaggi di stato le trasformazioni dei materiali da uno stato di aggregazione a un altro**. In generale, fornendo energia sotto forma di calore a un materiale si favorisce il passaggio da uno stato di aggregazione in cui le particelle sono associate nel modo più compatto e ordinato (solido) a stati in cui sono associate in modo via via meno compatto e ordinato (liquido e aeriforme). L'inverso avviene sottraendo calore. Per ogni materiale formato da una determinata sostanza, i passaggi di stato avvengono a temperature ben determinate, a seconda della pressione a cui si opera (di norma si fa riferimento alla pressione atmosferica); per esempio, una mas-

Passaggi di stato:  
trasformazioni  
da uno stato  
di aggregazione  
a un altro

sa d'acqua liquida si trasforma in vapore (ebollizione) a 100 °C e si trasforma in ghiaccio (solidificazione) a 0 °C. Finché tutta la massa della sostanza non si è trasformata, la sua temperatura si mantiene costante: per esempio, quando l'acqua bolle, nonostante continuiamo a fornirle calore, la sua temperatura si mantiene costante a 100 °C. Questo calore fornito a temperatura costante si chiama *calore latente* e corrisponde alla differenza di energia cinetica delle particelle nei due stati di aggregazione alla stessa temperatura e pressione.

Il calore latente assorbito in una trasformazione viene ceduto nella trasformazione inversa.

---

**3. La distinzione tra gas e vapore**

Un vapore (per esempio, vapor d'acqua, alcol etilico) può essere portato allo stato liquido (condensazione) per semplice compressione, senza variare la temperatura; un gas, invece (per esempio, ossigeno, diossido di carbonio) può essere portato allo stato liquido per compressione, solo se la sua temperatura viene abbassata al di sotto di un valore detto **temperatura critica**, che in certi casi è estremamente basso (per esempio, per l'idrogeno è di -240 °C).

---

Sistema e ambiente

## 1.6 Sistemi omogenei e sistemi eterogenei

Si definisce **sistema** un certo insieme, cioè una certa porzione, di materia di cui vogliamo esaminare il comportamento fisico, chimico o chimico-fisico. Il resto della materia circostante è definito **ambiente**.

Una porzione di materia, oltre a essere delimitata da superfici nette, può possedere in ogni punto le stesse caratteristiche (per esempio, di stato di aggregazione, colore, consistenza ecc.): in tal caso viene più propriamente definita **fase** e costituisce un **sistema omogeneo**.

Una porzione di materia può anche essere formata da più fasi per cui le sue caratteristiche non sono ovunque le stesse: in tal caso costituisce un **sistema eterogeneo**.

Fase: un sistema omogeneo  
Sistema eterogeneo

## 1.7 Trasformazioni fisiche e trasformazioni chimiche

Trasformazioni fisiche

Sono **trasformazioni fisiche** quelle che un materiale subisce nella sua forma, senza che venga alterata la sua natura chimica. Ne sono esempi i cambiamenti di stato o la dissoluzione di un solido (come lo zucchero o il sale) in acqua. Dopo una trasformazione fisica si può ripristinare la situazione di partenza sempre con una trasformazione fisica (*reversibilità delle trasformazioni fisiche*). Per esempio, da un liquido

trasformato in vapore si può per raffreddamento di quest'ultimo riottenere il liquido di partenza.

Le **trasformazioni chimiche** o **reazioni chimiche** sono quelle per cui uno o più materiali sono trasformati in nuovi tipi di materiali, con proprietà chimiche e fisiche diverse. La combustione del carbone o di un pezzo di legno, l'arrugginimento del ferro all'aria o la digestione degli alimenti sono esempi di trasformazione chimiche. Le *trasformazioni chimiche sono spesso irreversibili* vale a dire che in molti casi lo stato iniziale del sistema è irrecuperabile. Per esempio, dai prodotti della combustione del legno o del carbone non si può in nessun modo riottenere direttamente legno o carbone. Sono dette *reversibili* le reazioni chimiche, più frequenti, in cui dai prodotti si possono ottenere di nuovo le sostanze di partenza.

Trasformazioni  
chimiche

## 1.8 Sostanze (elementi e composti) e miscugli

Tutti i materiali sono costituiti da singole *sostanze* o da *miscugli* di due o più sostanze (questo è il caso di gran lunga più frequente).

Una **sostanza** è un materiale che possiede specifiche proprietà uguali in ogni punto (come già accennato) e che, inoltre, *non può essere separato in altri materiali per mezzo di processi fisici*. Le sostanze si distinguono in:

Sostanza

*sostanze semplici*, o **elementi**, *quando non possono essere decomposte per mezzo di processi chimici in sostanze più semplici* (le sostanze semplici sono formate da atomi di un solo tipo, o isotopi) (v. riquadro 2, pag. 27);

Sostanze semplici,  
o elementi

*sostanze composte*, o **composti**, *quando sono formate da due o più elementi differenti chimicamente combinati secondo determinati rapporti fissi, identici in qualunque porzione di materia considerata* (i composti, per mezzo di processi chimici, possono essere separati negli elementi costituenti).

Sostanze  
composte, o  
composti

I **miscugli** risultano dall'unione fisica di due o più sostanze e hanno una composizione e quindi proprietà chimiche e fisiche variabili in un ampio intervallo. I miscugli si distinguono in:

Miscugli

**miscugli eterogenei**, *quando sono individuabili due o più fasi e i componenti sono distinguibili a occhio nudo o con l'ausilio di un microscopio* (una *sospensione* è un miscuglio eterogeneo tra un solido e un liquido; un'*emulsione* è un miscuglio eterogeneo tra due liquidi immiscibili);

Miscugli eterogenei

**miscugli omogenei**, *quando si presentano in un'unica fase e i componenti non sono più distinguibili, neppure al micro-*

Miscugli omogenei,  
o soluzioni

*scopio*. I **miscugli omogenei** sono anche detti **soluzioni**, formate da una **solvente**, il componente più abbondante (che determina lo stato fisico del sistema), e da un **soluto**, il componente disciolto nel solvente. Le *soluzioni colloidali* sono particolari sistemi intermedi tra un miscuglio eterogeneo e un miscuglio omogeneo, in cui si distingue una fase dispersa (formata da particelle di dimensioni comprese tra quelle di polveri microscopiche e quelle di singoli atomi) contenuta in una fase disperdente (v. cap. 11).

## 1.9 La separazione dei componenti di un miscuglio

I componenti di un miscuglio (omogeneo o eterogeneo) possono essere isolati per mezzo di opportune tecniche di separazione basate su operazioni fisiche o meccaniche.

Estrazione  
con solvente

Per la separazione dei componenti di *miscugli eterogenei costituiti da fasi solide diverse* si può ricorrere all'**estrazione**, operata per mezzo di un solvente capace di solubilizzare selettivamente soltanto alcuni componenti del miscuglio. Per esempio, il sale può essere separato da un miscuglio di sale e sabbia facendolo sciogliere dall'acqua.

Filtrazione

I componenti di *miscugli eterogenei costituiti da una fase solida e una fase liquida* possono essere separati per:

Centrifugazione

**filtrazione**, mediante l'uso di filtri di carta apposta che lasciano passare la fase liquida e trattengono la fase solida; **centrifugazione**, mediante la quale le sostanze più dense, e cioè quelle costituenti la fase solida, si depositano sul fondo di opportune provette fatte ruotare in una centrifuga, separandosi così dal liquido.

Distillazione

Per separare i componenti di *miscugli omogenei in fase liquida* (soluzioni liquide) si ricorre alla **distillazione**, che si basa sulle diverse temperature d'ebollizione dei componenti stessi. La distillazione, che si effettua in un *distillatore*, è basata sul fatto che i vapori che si liberano portando all'ebollizione tale miscela sono prevalentemente formati dal componente con temperatura di ebollizione inferiore e che quindi può essere isolato (per condensazione) e raccolto come distillato.

Cromatografia

Una tecnica particolare di separazione usata per i *miscugli omogenei liquidi* o *gassosi* è la **cromatografia**, che si basa sulla diversa attitudine dei componenti di un miscuglio a distribuirsi fra due fasi (per esempio un liquido e un solido assorbente) dette, rispettivamente, *fase mobile*, o *eluente*, e *fase stazionaria*.

## GLOSSARIO

**Materia.** Tutto ciò che occupa spazio.

**Massa.** Quantità di materia.

**Proprietà della materia.** Qualità della materia sulla cui osservazione si basa il relativo studio scientifico.

**Grandezza.** Proprietà misurabile della materia.

**Unità di misura.** Grandezza di riferimento di valore unitario, omogenea con la grandezza da misurare.

**Sistema Internazionale (SI).** Sistema metrico basato su sette grandezze fondamentali.

**Pressione.** Rapporto tra una forza e la superficie sulla quale la forza agisce perpendicolarmente.

**Volume.** Porzione di spazio occupata da un corpo.

**Densità.** Massa dell'unità di volume di un corpo.

**Energia.** Attitudine di un corpo a compiere lavoro. Si può presentare in varie forme.

**Calore.** Energia termica che si trasferisce da un corpo a un altro in virtù di un dislivello termico.

**Tempeura.** Misura dell'energia cinetica media delle particelle di un corpo.

**Stati fisici o di aggregazione della materia.** Sono determinati dal grado di ordine in cui si trovano le particelle. Si distinguono normalmente in solido, liquido, aeriforme.

**Passaggi di stato.** Cambiamenti dello stato di aggregazione della materia accompagnati da uno scambio di calore con l'ambiente che non determina variazioni della temperatura del sistema.

**Fase.** Porzione di materia delimitata da superfici nette e caratterizzata dalla omogeneità delle sue proprietà macroscopiche.

**Sistema omogeneo.** Sistema costituito da una sola fase.

**Sistema eterogeneo.** Sistema costituito da più fasi.

**Trasformazioni fisiche.** Quelle che un materiale subisce senza che venga alterata la sua natura chimica. Sono caratterizzate dalla loro reversibilità.

**Trasformazioni chimiche.** Quelle in cui uno o più materiali sono trasformati in altri tipi di materiali con proprietà chimiche e fisiche diverse. Sono spesso irreversibili.

**Sostanza.** Materiale che possiede specifiche proprietà uguali in ogni punto. Le sostanze possono essere formate da un solo elemento (sostanze semplici) o da due o più elementi (composti).

**Miscugli.** Risultano dalla miscelazione fisica di due o più sostanze e hanno proprietà fisiche e chimiche variabili in un ampio intervallo.

## Test di verifica

**1** Indicare, accanto a ciascuna delle parole da 1 a 8, la lettera corrispondente alla definizione corretta scelta tra quelle riportate a fianco.

- |                                       |  |
|---------------------------------------|--|
| 1 <input type="checkbox"/> Kilogrammo | a. forza con cui un corpo viene attratto dalla Terra |
| 2 <input type="checkbox"/> Litro      | b. unità di misura della massa nel SI                |
| 3 <input type="checkbox"/> Kelvin     | c. unità di misura della lunghezza nel SI            |
| 4 <input type="checkbox"/> Massa      | d. quantità di materia presente in un corpo          |
| 5 <input type="checkbox"/> Peso       | e. massa dell'unità di volume                        |
| 6 <input type="checkbox"/> Metro      | f. parte di spazio occupata da un soggetto           |
| 7 <input type="checkbox"/> Densità    | g. un decimetro cubo                                 |
| 8 <input type="checkbox"/> Volume     | h. unità di misura della temperatura nel SI          |

**2** Un nanometro (nm) equivale a:

- ☐ a  $10^{-9}$  m  
☐ b  $10^{-3}$  mm  
☐ c  $10^3$   $\mu$ m  
☐ d  $10^{-3}$  km

**3** Il calore:

- ☐ a si misura in newton  
☐ b può trasferirsi comunque da un corpo a un altro  
☐ c è una misura della temperatura di un corpo  
☐ d è energia termica che viene trasferita tra due corpi che si trovano a temperatura differente

**4** L'energia di un corpo:

- ☐ a si misura in joule  
☐ b si può misurare con il termometro  
☐ c non è legata alla sua massa  
☐ d si distrugge in parte quando viene ceduta a un altro corpo

**5** Quale volume occupano 100 g di mercurio se la sua densità è 13,6 g/cm<sup>3</sup>:

.....

**6** Un cubo di piombo di lato 1 cm<sup>3</sup> pesa g 11,4. Qual è la densità del piombo?

.....

**7** Quando una sostanza allo stato liquido si trova a una temperatura inferiore a quella dell'ambiente esterno:

- ☐ a solidifica  
☐ b assorbe calore dall'ambiente  
☐ c mantiene la sua temperatura  
☐ d evapora cedendo calore all'ambiente

**8** Un miscuglio omogeneo è:

- ☐ a costituito da più fasi  
☐ b è formato dagli stessi tipi di particelle  
☐ c è un composto  
☐ d è una soluzione

### RISPOSTE

1. b, 1, 4 g/cm<sup>3</sup>; 7. d. 8. d.  
 9. 11,4 g/cm<sup>3</sup>; 10. a; 11. 5; 12. 3,5 cm<sup>3</sup>;

# 2 La struttura microscopica della materia: atomi e molecole

---

La **teoria atomica di Dalton** (1808) rappresenta il primo fondamentale modello per interpretare il comportamento della materia. A essa si giunse sulla base di osservazioni sperimentali che avevano permesso di stabilire che le reazioni chimiche si svolgono secondo determinate leggi quantitative (**leggi delle combinazioni chimiche**). Con la **distinzione tra i concetti di atomo e di molecola** (dovuta ad Avogadro) si pervenne alla più generale **teoria atomico-molecolare**. Gli atomi dei vari elementi sono caratterizzati dalle loro masse atomiche relative (pesi atomici), che permettono di calcolare le masse molecolari relative (pesi molecolari) dei composti. L'introduzione della **mole**, una grandezza fondamentale, fornisce al chimico l'unità di calcolo per stabilire e prevedere con precisione i rapporti in peso secondo cui le sostanze interagiscono in qualunque trasformazione chimica.

## 2.1 Dalle leggi delle combinazioni chimiche alla teoria atomica

L'idea che la materia non sia un continuo risale al filosofo greco Democrito (460 ca - 370 ca a.C.): secondo la sua *ipotesi corpuscolare*, ogni cosa sarebbe formata da particelle indivisibili, gli *atomi*, che si uniscono e si separano continuamente in uno spazio vuoto. Questa idea, puramente filosofica, fu riportata in auge a partire dal XVII sec., ma solo agli inizi dell'800 poté venire riproposta su basi sperimentali. Ciò avvenne come conseguenza di numerose osservazioni che avevano messo in luce talune regolarità nel corso delle reazioni chimiche, espresse dalle seguenti leggi quantitative (dove all'originario termine di "peso" si è sostituito quello, oggi più corretto, di "massa").

La **legge della conservazione della massa** (1789), enunciata dal chimico francese **A. L. Lavoisier** (1743-1794), afferma: *in ogni reazione chimica, la somma delle masse delle sostanze poste a reagire (reagenti) è uguale alla somma delle masse delle sostanze che si ottengono alla fine (prodotti)*. Questa legge ha evidenziato che la materia non si crea né si distrugge, lasciando intravedere che essa è formata da "corpi semplici" (elementi) che, pur combinandosi in modi

Legge della  
conservazione  
della massa  
(Lavoisier)



differenti originando “corpi composti”, rimangono inalterati nel corso delle trasformazioni.

Legge delle  
proporzioni  
definite (Proust)

La **legge delle proporzioni definite** (1799), enunciata dal chimico francese **J. L. Proust** (1754-1826), afferma: *il rapporto tra le masse degli elementi di un determinato composto chimico è fisso e costante*. Questa legge, in quanto verificata per ogni campione di un dato composto, indipendentemente dalla sua origine o dal modo in cui era ottenuto, comportava che ogni dato elemento fosse costituito da particelle dello stesso tipo.

Legge delle  
proporzioni  
multiple (Dalton)

La **legge delle proporzioni multiple** (1803), enunciata dal fisico e chimico inglese **J. Dalton** (1766-1844), afferma: *se due elementi si combinano per formare composti diversi, le masse di un elemento combinate con una massa fissa dell'altro elemento stanno tra loro in un rapporto espresso da numeri piccoli e interi*. Questa legge metteva in luce che le particelle costituenti un elemento dovessero essere indivisibili.

I 5 punti  
fondamentali della  
teoria atomica di  
Dalton

Sulla base delle leggi sopra enunciate, poté essere formulata da Dalton la **teoria atomica** (1808), che si fonda sui seguenti punti fondamentali:

1. la materia è costituita da particelle elementari, dette *atomi*;
2. gli atomi sono indivisibili e inalterabili;
3. gli atomi di uno stesso elemento sono identici tra loro, possedendo la stessa massa e le stesse proprietà;
4. gli atomi di elementi diversi sono differenti;
5. gli atomi di elementi diversi si combinano tra di loro formando particelle composte (atomi composti, come allora si diceva), o **composti**; in ogni determinato composto, il rapporto numerico con cui sono combinati gli atomi costituenti è definito e costante.

Definizione di  
atomo

Si definisce *atomo la più piccola particella in cui un elemento può essere suddiviso mantenendo inalterate le sue caratteristiche chimiche*.

## 2.2 La teoria atomico-molecolare

Legge dei volumi  
di combinazione  
(Gay-Lussac)

La teoria atomica di Dalton rivelò ben presto un limite: era inadeguata a spiegare le reazioni tra sostanze elementari gassose, governate dalla **legge dei volumi di combinazione** (1808), enunciata dal chimico francese **J. L. Gay-Lussac** (1778-1850): *quando due gas, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, si combinano tra loro, i loro volumi stanno in un rapporto numerico semplice tra loro e con i volumi dei prodotti della reazione, se questi sono anch'essi gas*.

Esempi:

cloro + idrogeno → acido cloridrico (1)  
[1 volume] [1 volume] [2 volumi]

ossigeno + idrogeno → vapor d'acqua (2)  
[1 volume] [2 volumi] [2 volumi]

Secondo Dalton, le sostanze elementari erano costituite solo da atomi, quindi volumi uguali di gas contenevano lo stesso numero di atomi: ma in tal caso in entrambe le reazioni, (1) e (2), dovrebbe formarsi un solo volume di prodotto, anziché due. La soluzione al problema fu data dal chimico e fisico italiano **A. Avogadro** (1776-1856) che **considerò che i gas elementari sono costituiti non da atomi, ma da gruppi di due o più atomi, cioè da molecole** (se il gas è un elemento le sue molecole contengono atomi uguali; se il gas è un composto le sue molecole contengono atomi differenti).

La legge sulle combinazioni dei gas di Avogadro o **legge di Avogadro** afferma che *volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, contengono lo stesso numero di molecole*.

Si definisce *molecola la più piccola parte di un elemento o di un composto che presenta tutte le proprietà fisiche e chimiche di quell'elemento o composto*. La molecola di un elemento può essere costituita da un atomo (molecola monoatomica) o da due o più atomi uguali (molecola biatomica o pluriatomica). La molecola di un composto è formata da almeno due atomi di elementi diversi.

La legge di Avogadro sulla combinazione dei gas

Definizione di molecola

## 2.3 Atomi e molecole: simboli e formule chimiche

Gli *elementi chimici* sono rappresentati per mezzo di **simboli** formati da una lettera maiuscola o da una lettera maiuscola seguita da una lettera minuscola, come per esempio:

Simboli degli elementi chimici

|            |            |            |          |
|------------|------------|------------|----------|
| C carbonio | O ossigeno | B boro     | F fluoro |
| H idrogeno | N azoto    | S zolfo    | Na sodio |
| Ca calcio  | Fe ferro   | Ag argento | Cl cloro |

I simboli degli elementi rappresentano anche i rispettivi *atomi*: **O** rappresenta un atomo di ossigeno, **F** rappresenta un atomo di fluoro.

Le **molecole sono rappresentate da formule chimiche**. La formula di un elemento è data dal suo **simbolo** corredato da un numero (**indice**) in basso a destra che indica quanti ato-

Le formule chimiche rappresentano molecole

Formule brute e  
formule di  
struttura

mi ne costituiscono la molecola: per esempio  $O_2$  indica che la molecola dell'ossigeno è formata da 2 atomi (se l'indice è 1 viene omissso). La **formula di un composto** è costituita dai simboli degli elementi presenti nella sua molecola, ciascuno corredato del proprio indice che ne rappresenta il numero di atomi. Per esempio:  $H_2O$ , la formula dell'acqua, indica che la sua molecola è formata da 2 atomi di idrogeno e da 1 atomo di ossigeno; la formula dell'acido solforico,  $H_2SO_4$ , indica che la sua molecola è costituita da 2 atomi d'idrogeno, 1 atomo di zolfo, e 4 atomi di ossigeno.

Se il numero di atomi di un elemento allo stato atomico o di molecole è maggiore di 1, il simbolo e la formula rispettivi sono fatti precedere da un **coefficiente numerico** corrispondente:  $2H$  (due atomi di idrogeno);  $3O_2$  (tre molecole di ossigeno);  $2 H_2O$  (due molecole di acqua) (v. riquadro 1). Le formule molecolari prima viste, che indicano solo il tipo e il numero degli atomi costituenti, sono dette **formule brute o grezze**. Le formule di struttura indicano anche, per mezzo di trattini (che rappresentano legami chimici), come gli atomi sono uniti tra loro; per esempio, la formula di struttura della molecola di idrogeno ( $H_2$ ) è:  $H-H$  (v. cap. 5).

### 1. Una precisazione sulle formule chimiche

La notazione  $H_2$  è diversa dalla notazione  $2H$  che indica 2 atomi di idrogeno allo stato atomico, cioè non associati a formare la molecola. Le proprietà dell'idrogeno allo stato atomico sono diverse dalle proprietà dell'idrogeno molecolare ( $H_2$ ). Pertanto la più piccola parte di idrogeno che entra inalterata nelle sostanze che lo contengono è il suo atomo, ma la più piccola parte d'idrogeno che presenta le proprietà fisiche e chimiche dell'idrogeno nella sua forma comune (più stabile) è la molecola biatomica  $H_2$ .

## 2.4 La massa atomica relativa e la massa molecolare relativa

Una volta stabilito che esistono tanti atomi differenti quanti sono gli elementi (al tempo di Dalton ne erano noti circa 35, oggi ne conosciamo 114), si poneva il problema di valutarne il "peso" (oggi si parla più correttamente di *massa*), per poter stabilire i rapporti quantitativi secondo cui si combinano gli atomi dei vari elementi o secondo cui reagiscono le molecole dei reagenti di una reazione.

Poiché gli atomi sono, come è intuitivo, troppo piccoli per poterli "pesare" direttamente, Dalton stabilì di calcolarne, anziché il peso assoluto, il **peso atomico relativo**, prendendo come unità di riferimento l'atomo di un elemento di confronto, l'idrogeno, che è il più leggero degli elementi (peso atomico di  $H = 1$ ).

Peso atomico  
relativo

Attualmente si assume come unità di riferimento la dodicesima parte della massa dell'isotopo (vedi riquadro 2) più diffuso del carbonio, il carbonio  $-12$  o  $^{12}\text{C}$ . Tale unità (**1/12 della massa di  $^{12}\text{C}$** ) prende il nome di **unità di massa atomica** (abbreviata in **uma** e indicata con il simbolo **u**) o **dalton** (il suo valore è stato calcolato ed è pari a  $1,66054 \cdot 10^{-24}$  g).

Unità di massa atomica o Dalton

Si definisce **massa atomica relativa (o peso atomico) di un elemento il rapporto tra la massa di tale elemento e l'unità di massa atomica (1/12 massa  $^{12}\text{C}$ )**.

Massa atomica relativa

Analogamente si definisce **massa molecolare relativa (o peso molecolare) la somma delle masse atomiche relative degli atomi componenti una molecola**.

Massa molecolare relativa

La massa atomica relativa e la massa molecolare relativa sono espresse in unità di massa atomica.

In alcuni casi si usa il termine più generale di **peso formula** (o **massa formula**) che può essere riferito ai composti sia molecolari sia ionici (v. cap. 5), e a tutte le specie rappresentabili con una formula, come atomi e ioni (atomi o gruppi di atomi con un eccesso di carica elettrica).

Peso formula

Poiché **gli elementi in natura sono costituiti da miscele di due o più isotopi** (v. riquadro 2), la massa atomica di un elemento viene calcolata come media ponderata delle masse atomiche dei suoi isotopi. Nella tabella 2.1 sono riportati i valori medi delle masse atomiche degli isotopi che costituiscono un campione naturale di ciascun elemento. Per esempio, il cloro è costituito per il 75,77% dal suo isotopo  $^{35}\text{Cl}$  e per il rimanente dall'isotopo  $^{37}\text{Cl}$ , le cui masse atomiche relative sono, rispettivamente, 34,9689 u e 36,9659 u. La sua massa atomica è quindi:

Isotopi e massa atomica

$$\frac{34,9689\text{u} \cdot 75,77 + 36,9659\text{u} \cdot 24,23}{100} = 35,45\text{u}$$

## 2. Gli isotopi

Negli anni 1918-19 si scoprì che molti elementi sono costituiti da miscele di **atomi aventi le stesse proprietà chimiche ma massa diversa**. Tali atomi sono detti **isotopi**. L'esistenza di atomi con masse diverse per uno stesso elemento deriva dalla struttura dell'atomo (che sarà trattata nel capitolo 3). In base a ricerche iniziate alla fine del 1800 e proseguite per oltre un trentennio nel 1900, si scoprì che l'atomo non è indivisibile, ma a sua volta formato da tre tipi di particelle: **protoni** (con carica unitaria positiva), **neutroni** (privi di carica) ed **elettroni** (con carica unitaria negativa). I protoni e i neutroni sono concentrati nella parte centrale dell'atomo (**nucleo**), mentre gli elettroni sono disposti intorno al nucleo. Le **proprietà chimiche di un atomo dipendono dal numero dei protoni** (uguale a quello degli elettroni in un atomo elettricamente neutro): tale numero, detto **numero atomico**, è fisso per ogni dato elemento, mentre può variare il numero dei neutroni, che non influiscono sulle proprietà chimiche.

**Atomi di uno stesso elemento con un numero di neutroni differente** e quindi con massa differente **sono appunto isotopi**. La somma del numero di protoni e di neutroni, detto **numero di massa**, è rappresentato in alto a sinistra del simbolo di un elemento (per esempio,  $^{12}\text{C}$  = carbonio  $-12$ ).

**Tabella 2.1 - GLI ELEMENTI CHIMICI E LE LORO MASSE ATOMICHE RELATIVE**

| <i>numero<br/>atomico</i> | <i>nome</i>  | <i>simbolo</i>   | <i>massa<br/>atomica<br/>relativa</i> | <i>numero<br/>atomico</i> | <i>nome</i>    | <i>simbolo</i>    | <i>massa<br/>atomica<br/>relativa</i> |
|---------------------------|--------------|------------------|---------------------------------------|---------------------------|----------------|-------------------|---------------------------------------|
| 1                         | Idrogeno     | H                | 1,008                                 | 56                        | Bario          | Ba                | 137,3                                 |
| 2                         | Elio         | He               | 4,003                                 | 57                        | Lantanio       | La                | 138,9                                 |
| 3                         | Litio        | Li               | 6,941                                 | 58                        | Cerio          | Ce                | 140,1                                 |
| 4                         | Berillio     | Be               | 9,012                                 | 59                        | Praseodimio    | Pr                | 140,9                                 |
| 5                         | Boro         | B                | 10,81                                 | 60                        | Neodimio       | Nd                | 144,2                                 |
| 6                         | Carbonio     | C                | 12,01                                 | 61                        | Promezio       | <sup>145</sup> Pm | 144,9                                 |
| 7                         | Azoto        | N                | 14,01                                 | 62                        | Samario        | Sm                | 150,4                                 |
| 8                         | Ossigeno     | O                | 16,00                                 | 63                        | Europio        | Eu                | 152,0                                 |
| 9                         | Fluoro       | F                | 19,00                                 | 64                        | Gadolinio      | Gd                | 157,3                                 |
| 10                        | Neo (o Neon) | Ne               | 20,18                                 | 65                        | Terbio         | Tb                | 158,9                                 |
| 11                        | Sodio        | Na               | 22,99                                 | 66                        | Disprosio      | Dy                | 162,5                                 |
| 12                        | Magnesio     | Mg               | 24,31                                 | 67                        | Olmio          | Ho                | 164,9                                 |
| 13                        | Alluminio    | Al               | 26,98                                 | 68                        | Erbio          | Er                | 167,3                                 |
| 14                        | Silicio      | Si               | 28,09                                 | 69                        | Tulio          | Tm                | 168,9                                 |
| 15                        | Fosforo      | P                | 30,97                                 | 70                        | Itterbio       | Yb                | 173,0                                 |
| 16                        | Zolfo        | S                | 32,07                                 | 71                        | Lutezio        | Lu                | 175,0                                 |
| 17                        | Cloro        | Cl               | 35,45                                 | 72                        | Afnio          | Hf                | 178,5                                 |
| 18                        | Argo         | Ar               | 39,95                                 | 73                        | Tantalio       | Ta                | 180,9                                 |
| 19                        | Potassio     | K                | 39,10                                 | 74                        | Tungsteno      | W                 | 183,9                                 |
| 20                        | Calcio       | Ca               | 40,08                                 | 75                        | Renio          | Re                | 186,2                                 |
| 21                        | Scandio      | Sc               | 44,96                                 | 76                        | Osmio          | Os                | 190,2                                 |
| 22                        | Titanio      | Ti               | 47,88                                 | 77                        | Iridio         | Ir                | 192,2                                 |
| 23                        | Vanadio      | V                | 50,94                                 | 78                        | Platino        | Pt                | 195,1                                 |
| 24                        | Cromo        | Cr               | 52,00                                 | 79                        | Oro            | Au                | 197,0                                 |
| 25                        | Manganese    | Mn               | 54,94                                 | 80                        | Mercurio       | Hg                | 200,6                                 |
| 26                        | Ferro        | Fe               | 55,85                                 | 81                        | Tallio         | Tl                | 204,4                                 |
| 27                        | Cobalto      | Co               | 58,93                                 | 82                        | Piombo         | Pb                | 207,2                                 |
| 28                        | Nichel       | Ni               | 58,69                                 | 83                        | Bismuto        | Bi                | 209,0                                 |
| 29                        | Rame         | Cu               | 63,55                                 | 84                        | Polonio        | Po                | 209,0                                 |
| 30                        | Zinco        | Zn               | 65,39                                 | 85                        | Astato         | At                | 210,0                                 |
| 31                        | Gallio       | Ga               | 69,72                                 | 86                        | Rado (o Radon) | Rn                | 222,0                                 |
| 32                        | Germanio     | Ge               | 72,59                                 | 87                        | Francio        | Fr                | 223,0                                 |
| 33                        | Arsenico     | As               | 74,92                                 | 88                        | Radio          | Ra                | 226,0                                 |
| 34                        | Selenio      | Se               | 78,96                                 | 89                        | Attinio        | Ac                | 227,0                                 |
| 35                        | Bromo        | Br               | 79,90                                 | 90                        | Torio          | Th                | 232,0                                 |
| 36                        | Kripto       | Kr               | 83,80                                 | 91                        | Protoattinio   | <sup>231</sup> Pa | 231,0                                 |
| 37                        | Rubidio      | Rb               | 85,47                                 | 92                        | Uranio         | U                 | 238,0                                 |
| 38                        | Stronzio     | Sr               | 87,62                                 | 93                        | Nettunio       | Np                | 237,0                                 |
| 39                        | Ittrio       | Y                | 88,91                                 | 94                        | Plutonio       | Pu                | 244,1                                 |
| 40                        | Zirconio     | Zr               | 91,22                                 | 95                        | Americio       | Am                | 243,1                                 |
| 41                        | Niobio       | Nb               | 92,91                                 | 96                        | Curio          | Cm                | 247,1                                 |
| 42                        | Molibdeno    | Mo               | 95,94                                 | 97                        | Berkelio       | Bk                | 247,1                                 |
| 43                        | Tecnezio     | <sup>99</sup> Tc | 98,91                                 | 98                        | Californio     | Cf                | 251,1                                 |
| 44                        | Rutenio      | Ru               | 101,1                                 | 99                        | Einsteinio     | Es                | 252,1                                 |
| 45                        | Rodio        | Rh               | 102,9                                 | 100                       | Fermio         | Fm                | 257,1                                 |
| 46                        | Palladio     | Pd               | 106,4                                 | 101                       | Mendelevio     | Md                | 258,1                                 |
| 47                        | Argento      | Ag               | 107,9                                 | 102                       | Nobelio        | No                | 259,1                                 |
| 48                        | Cadmio       | Cd               | 112,4                                 | 103                       | Laurenzio      | Lr                | 262,1                                 |
| 49                        | Indio        | In               | 114,8                                 | 104                       | Rutherfordio   | Rf                | 261,1                                 |
| 50                        | Stagno       | Sn               | 118,7                                 | 105                       | Hahnio         | Ha                | 262                                   |
| 51                        | Antimonio    | Sb               | 121,8                                 | 106                       | Seaborgio      | Sg                | 263                                   |
| 52                        | Tellurio     | Te               | 127,6                                 | 107                       | Nielsbohrio    | Ns                | 264                                   |
| 53                        | Iodio        | I                | 126,9                                 | 108                       | Hassio         | Hs                | 265                                   |
| 54                        | Xeno         | Xe               | 131,3                                 | 109                       | Meitnerio      | Mt                | 266                                   |
| 55                        | Cesio        | Cs               | 132,9                                 |                           |                |                   |                                       |

## 2.5 La mole, la massa molare e il volume molare

La massa atomica relativa dell'atomo di carbonio  $-12$  è pari a 12 u.

Se consideriamo una quantità in grammi (g) di carbonio pari alla sua massa atomica relativa, cioè 12 g, in essa è contenuto un numero enorme di atomi:  $6,022 \cdot 10^{23}$ . Tale numero è detto **numero (o costante) di Avogadro ( $N_A$ )**. Allo stesso modo, se consideriamo una quantità espressa in grammi di qualunque atomo o molecola pari rispettivamente alla massa atomica relativa o alla massa molecolare relativa, in essa sarà contenuto lo stesso numero di unità (atomi o molecole) pari al numero di Avogadro (cioè  $6,022 \cdot 10^{23}$ ).

Numero (o costante) di Avogadro

Si definisce *mole (simbolo mol)* una quantità di sostanza che contiene un numero di particelle (atomi, molecole o ioni) uguale a quello contenuto in 12 g di carbonio  $-12$ .

La mole è una unità di misura fondamentale del SI: l'unità di quantità di sostanza.

Mole

- 1 mole di atomi contiene  $6,022 \cdot 10^{23}$  atomi
- 1 mole di molecole contiene  $6,022 \cdot 10^{23}$  molecole
- 1 mole di ioni contiene  $6,022 \cdot 10^{23}$  ioni
- massa di 1 mole di atomi di un elemento = quantità in grammi di quell'elemento corrispondente alla sua massa atomica relativa (m.a.r.). Esempio:

m.a.r. del sodio (Na) = 22,99 u; massa di 1 mol di Na = 22,99 g

- massa di 1 mole di molecole di un elemento o di un composto = quantità in grammi di quell'elemento o di quel composto corrispondente alla sua massa molecolare relativa (m.m.r.). Esempio:

m.m.r. dell'acqua ( $H_2O$ ) = 18,016 u; 1 mol di  $H_2O$  = 18,016 g

Si definisce *massa molare* la massa di una sostanza che corrisponde alla mole e si esprime in g/mol. Le masse molari delle varie sostanze (atomi, molecole, ioni) stanno tra loro nello stesso rapporto numerico delle rispettive masse atomiche o molecolari relative, con il vantaggio di poter essere valutate con la bilancia.

Massa molare

### 3. Nuova e vecchia terminologia

**Massa atomica relativa** è usata al posto di: peso atomico; peso atomico relativo.

**Massa molecolare relativa** è usata al posto di: peso molecolare; peso molecolare relativo.

**Massa molare** è usata al posto di: grammoatomo; grammomolecola.

Dalla legge di Avogadro e dalla definizione di mole, si deduce che la mole di una qualsiasi sostanza allo stato gassoso, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, occupa lo stesso volume. Questo volume a condizioni normali o c.n. (1 atm e 273 K) è pari a 22,4141 e si chiama **volume molare**.

Volume molare

| Tabella 2.2  |   |   |
|--|---|---|
| ESEMPI DI CALCOLO PER CONVERTIRE IL NUMERO DI MOLI IN GRAMMI E VICEVERSA |   |   |
| problema   | dati  | procedimento e risultato  |
| convertire in g 1,5 mol di ossigeno atomico (O)                          | massa atomica relativa (O) = 16,00 u;<br>massa molare (O) = 16,00 g/mol   | $1,5 \text{ mol} \cdot 16 \text{ g/mol}$<br><b>= 24 g</b>       |
| convertire in g 2,5 mol di ossigeno molecolare (O <sub>2</sub> )         | massa molecolare relativa (O <sub>2</sub> ) = 32 u;<br>massa molare (O <sub>2</sub> ) = 32 g/mol                            | $2,5 \text{ mol} \cdot 32 \text{ g/mol}$<br><b>= 80 g</b>       |
| convertire in g 2,5 mol di cloruro di sodio (NaCl)                       | peso formula (NaCl) = 22,99 + 35,45 = 58,44 u<br>massa molare (NaCl) = 58,44 g/mol  | $2,5 \text{ mol} \cdot 58,44 \text{ g/mol}$<br><b>= 146,1 g</b> |
| convertire in moli 10 g di ammoniaca (NH <sub>3</sub> )                  | massa molecolare relativa (NH <sub>3</sub> ) = 3 · 1,008 + 14,01 = 17,03 u<br>massa molare (NH <sub>3</sub> ) = 17,03 g/mol | $10\text{g}/17,03 \text{ g/mol}$<br><b>= 0,587 mol</b>          |

## GLOSSARIO

**Atomo.** La più piccola particella di ogni elemento che mantiene inalterate le caratteristiche chimiche dell'elemento stesso.

**Molecola.** La più piccola parte di un elemento o composto che presenta tutte le proprietà chimiche e fisiche dell'elemento o composto.

**Numero atomico.** Esprime il numero dei protoni presenti nel nucleo di un atomo di un determinato elemento, o, ciò che è lo stesso, il numero di elettroni. Si indica con Z.

**Numero di massa.** Rappresenta la somma del numero dei protoni e dei neutroni presenti nel nucleo di un atomo. Si indica con A.

**Formula.** Insieme di simboli e numeri, chiamati indici, che rappresenta la composizione della più piccola particella di una specie chimica.

**Legge di Avogadro.** Volumi uguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di pressione e

temperatura, contengono lo stesso numero di molecole.

**Massa atomica.** Massa di un atomo riferita alla dodicesima parte della massa di un atomo di carbonio -12 (u).

**Massa molecolare.** Somma delle masse di tutti gli atomi che compaiono nella formula della molecola.

**Mole.** Quantità di una specie chimica che contiene tante unità elementari (atomi, molecole, ioni, elettroni) quante ne sono contenute in 12 g di carbonio -12.

**Numero di Avogadro.** Numero di unità elementari contenute nella mole. Si indica con  $N_A$  ed è uguale a  $6,022 \cdot 10^{23}$ .

**Massa molare.** Massa della mole espressa in g/mol.

**Volume molare.** Volume occupato da una mole di qualsiasi sostanza allo stato gassoso a 0 °C e 1 atm, pari a 22,4 l.

## Test di verifica

1

Il numero atomico di un elemento indica:

- ☐ a il numero di protoni nel nucleo
- ☐ b il numero di neutroni nel nucleo
- ☐ c la somma del numero dei protoni e dei neutroni nel nucleo
- ☐ d il numero di elettroni dell'atomo neutro
- ☐ e sia l'affermazione a) che la d)

2

Due atomi aventi lo stesso numero di massa e diverso numero atomico

- ☐ a sono isotopi
- ☐ b hanno lo stesso numero di elettroni
- ☐ c hanno lo stesso numero di protoni e lo stesso numero di neutroni nel nucleo
- ☐ d sono atomi di elementi diversi

3

La massa atomica di un elemento è:

- ☐ a il numero dei protoni presenti nel nucleo dei suoi atomi
- ☐ b la somma del numero di protoni e neutroni presenti nel nucleo
- ☐ c la massa atomica media dei suoi isotopi rispetto a  $1/12$  della massa del carbonio-12
- ☐ d la massa di un suo atomo rispetto alla massa media degli isotopi del carbonio

4

Quante molecole sono contenute in 1,4 mol di  $\text{H}_2\text{O}$ ?

.....

5

A quante moli corrispondono  $2,8 \cdot 10^{22}$  molecole di  $\text{N}_2$ ?

.....

6

Quante moli di  $\text{H}_2$  e quante moli di atomi di idrogeno sono contenute in un campione di 5,08 g di idrogeno?

.....

7

Calcolare il numero di molecole di  $\text{Cl}_2$  contenute in un campione preparato da 1,7 mol di  $\text{Cl}_2$  e 30 g di  $\text{Cl}_2$

.....

8

Qual è la massa in grammi di 2,3 mol di carbonio di calcio ( $\text{CaCO}_3$ )?

.....

9

Qual è il volume (in litri) occupato a c.n. da 25 g di azoto ( $\text{N}_2$ )?

.....

## RISPOSTE

1. a, d, e; 2. d; 3. c; 4. 4,431 · 10<sup>23</sup>; 5. 0,0465 mol; 6. 2,52 mol di  $\text{H}_2$  e 5,04 mol di H; 7. 1,278 · 10<sup>24</sup>; 8. 230 g; 9. 19,99 l



# 3 La struttura dell'atomo

---

Con la scoperta della prima particella subatomica, l'elettrone (Thomson, 1897), fu definitivamente stabilito che l'atomo non è indivisibile, come ipotizzato da Dalton, ma possiede una struttura. Ulteriori ricerche evidenziarono la presenza di un altro tipo di particella subatomica, il protone. Nel **modello planetario di Rutherford (1911)** l'atomo è considerato formato da un nucleo in cui si concentrano i protoni, circondato da elettroni che si muovono su orbite circolari (in seguito, nel 1932, si scoprì nel nucleo una terza particella subatomica il neutrone). Alla luce della teoria dei quanti, fu elaborato un modello più approfondito, il **modello quantico di Bohr (1913)**, secondo il quale gli elettroni si muovono su **orbite quantizzate** (caratterizzate da determinati livelli di energia). Gli sviluppi della meccanica quantistica, grazie ai contributi di De Broglie, di Heisenberg e di Schrödinger (1924-27) consentirono di superare i limiti del modello atomico di Bohr e di giungere al **modello quanto-meccanico** dell'atomo, valido ancora oggi. In questo modello, gli elettroni, a cui è attribuita una duplice natura corpuscolare-ondulatoria, si muovono in regioni dello spazio, dette orbitali, caratterizzate da numeri quantici. La configurazione elettronica degli atomi degli elementi viene definita in base a principi che tengono conto delle relazioni tra i numeri quantici e di alcune regole quanto-meccaniche.

## 3.1 La scoperta delle particelle subatomiche - Modelli atomici di Thomson e di Rutherford

Nella seconda metà del 1800 alcuni scienziati, indagando la natura dei fenomeni elettrici, cominciarono a mettere in dubbio la validità dell'ipotesi di Dalton secondo cui l'atomo era indivisibile. Gli interrogativi sorgevano, in particolare, dall'osservazione che:

1. certe sostanze si scioglievano in acqua formando soluzioni in grado di trasportare la corrente elettrica per la presenza di particelle cariche di elettricità positiva (+) e negativa (-) dette **ioni**;
2. gas rarefatti all'interno di un tubo contenente due elettrodi (anodo e catodo) collegati a un generatore elettrico producevano, in seguito al passaggio di corrente elettrica, radiazioni dirette dal catodo all'anodo (**raggi catodici**).

Scoperta  
dell'elettrone

Fu proprio studiando gli effetti delle scariche elettriche attraverso gas rarefatti in un tubo catodico che il fisico inglese **J. J. Thomson** (1856-1940) giunse a stabilire (1897) che i **raggi catodici** sono formati da particelle dotate di carica negativa

presenti negli atomi di tutti gli elementi. Tali particelle subatomiche, di massa molto più piccola di qualsiasi atomo conosciuto, furono chiamate **elettroni** ( $e^-$ ). La carica dell'elettrone è considerata la **carica elementare negativa** e per convenzione le viene attribuito **valore unitario -1**.

Effettuando altre esperienze con un tubo a raggi catodici modificato (1886), erano stati scoperti raggi aventi direzione opposta a quella dei raggi catodici, in quanto associati a particelle dotate di carica positiva (**raggi positivi**, meglio noti come **raggi anodici** o **raggi canale**). La massa di queste particelle risultava variabile in rapporto al gas presente nel tubo e molto più grande della massa dell'elettrone (si trattava di ioni positivi, cioè di atomi privi di cariche negative). Lo stesso Thomson studiò in seguito questo fenomeno e, insieme ad altri, osservò che la massa delle particelle positive costituenti i raggi anodici assumeva un valore minimo quando il gas utilizzato era l'idrogeno. In questo caso si formavano ioni idrogeno ( $H^+$ ) che, in anni seguenti, furono definitivamente identificati come particelle subatomiche, chiamate protoni, presenti negli atomi di tutti gli elementi. Il **protone** ( $p$ ) è una **particella dotata di carica elettrica unitaria positiva** (+1), e con una massa pari a 1836 volte quella dell'elettrone, corrispondente, con buona approssimazione, a 1 unità di massa atomica ( $u$ ).

Studio dei raggi anodici o raggi canale

Identificazione del protone

### ■ Il modello atomico di Thomson

Nel 1904, **Thomson**, in base ai dati di cui disponeva avanzò l'ipotesi, detto **modello atomico di Thomson**, secondo cui l'**atomo** era rappresentabile come **una massa sferica con cariche elettriche positive uniformemente distribuite e contenente immersi nel suo interno un ugual numero di elettroni**, in modo che il tutto risultasse elettricamente neutro.

Il modello di Thomson si rivelò ben presto inadeguato a spiegare una serie di fenomeni fisici.

Atomo massa sferica

### ■ Il modello atomico di Rutherford

Un importante passo successivo nella comprensione della struttura dell'atomo fu compiuto dal fisico neozelandese **E. Rutherford** (1911), attraverso l'impiego di particelle alfa ( $\alpha$ ) (nuclei di atomi di elio) emesse da un materiale radioattivo, per bombardare un bersaglio costituito da una sottilissima lamina d'oro. La maggior parte delle particelle  $\alpha$  attraversava la lamina metallica in linea retta, mentre una loro piccolissima frazione veniva deviata o addirittura respinta dalla lamina. Rutherford ne dedusse che le particelle  $\alpha$  venivano deviate o respinte soltanto quando urtavano particelle con carica positiva, altrimenti attraversavano la lamina in linea retta. Spiegò il fenomeno ammettendo che **gli atomi siano**

Il modello  
planetario

formati da una piccolissima zona centrale, detta **nucleo**, di carica positiva e nella quale è concentrata la maggior parte della massa dell'atomo e da un **grande spazio circostante dove sono presenti elettroni** che ruotano intorno al nucleo secondo orbite circolari (modello di Rutherford o modello atomico planetario, 1911).

Numero atomico

Rutherford valutò in seguito che la carica positiva del nucleo corrisponde al numero di protoni. Tale numero è detto **numero atomico** (simbolo **Z**) e in un atomo neutro corrisponde al numero degli elettroni.

La scoperta del  
neutrone

Rutherford rivelò inoltre che la massa del nucleo calcolata sulla base del numero di protoni, risultava sempre *inferiore* alla massa reale dell'atomo. Era quindi ipotizzabile la presenza nel nucleo di un altro tipo di particelle.

Queste particelle, chiamate **neutroni** (**n**), furono poi individuate nel 1932 dal fisico inglese J. Chadwick: esse risultarono *prive di carica e dotate di una massa leggermente superiore a quella del protone*.

Riassumendo, un **atomo** è formato da un **nucleo**, costituito da **protoni** e **neutroni** (detti *nucleoni*), intorno al quale sono disposti **elettroni** (v. tab. 3.1).

Numero atomico e  
numero di massa

In un atomo elettricamente neutro, il **numero dei protoni**, detto **numero atomico** (**Z**) è *uguale al numero degli elettroni*. Il numero atomico è caratteristico di ogni elemento. **La somma del numero dei protoni e del numero dei neutroni** (**N**) è detto **numero di massa** (**A**):

$$A = Z + N$$

Un atomo di un elemento di cui sono noti il numero atomico (**Z**) e il numero di massa (**A**) è detto **nuclide**. Per un generico elemento di simbolo **X** il rispettivo nuclide viene così rappresentato:



Esempio:  ${}^{18}_8\text{O}$  (o anche ossigeno -18) indica il nuclide dell'ossigeno con numero atomico 8 e numero di massa 18.

| <b>Tabella 3.1</b><br>PROPRIETÀ DELLE PARTICELLE SUBATOMICHE |                            |                  |                         |                    |
|--|----------------------------|------------------|-------------------------|--------------------|
| <i>particella</i>  | <i>massa (g)</i>           | <i>massa (u)</i> | <i>carica elettrica</i> | <i>simbolo</i>     |
| elettrone  | $9,1093897 \cdot 10^{-28}$ | 0,0005486        | 1-                      | ${}^0_1e, e^-$     |
| protone  | $1,672623 \cdot 10^{-24}$  | 1,007276         | 1+                      | ${}^1_1H, {}^1_1p$ |
| neutrone   | $1,674929 \cdot 10^{-24}$  | 1,008665         | 0                       | ${}^1_0n$          |

## 3.2 Gli isotopi

Sono detti **isotopi atomi caratterizzati da uno stesso numero atomico** (quindi appartenenti a uno stesso elemento) **ma aventi numero di massa differente**. La maggior parte degli elementi possiede due, tre o più isotopi. Per esempio, il carbonio presenta i seguenti isotopi:  $^{12}_6\text{C}$ ,  $^{13}_6\text{C}$ ,  $^{14}_6\text{C}$ . Poiché la massa atomica di un elemento è data dalla media ponderata dalle masse atomiche dei suoi isotopi, essa non risulta mai rappresentata da numeri interi (v. cap. 2). Si definisce *abbondanza isotopica* la percentuale del numero di atomi di un isotopo sul numero totale di atomi di un elemento.

Gli isotopi di un elemento hanno pressoché lo stesso comportamento chimico, in quanto *le proprietà chimiche sono determinate dal numero dei protoni (e quindi degli elettroni), mentre i neutroni sono chimicamente quasi ininfluenti*.

Gli isotopi hanno uguale numero atomico ma diverso numero di massa

## 3.3 Il modello quantico di Bohr

Il modello atomico "planetario" di Rutherford si rivelò ben presto inadeguato per almeno due motivi:

1. in primo luogo, gli elettroni in movimento lungo le orbite circolari, secondo le leggi dell'elettromagnetismo allora note, avrebbero dovuto perdere continuamente energia per irraggiamento e rallentare progressivamente la loro velocità fino a precipitare sul nucleo; gli atomi invece sono sistemi stabili;
2. in secondo luogo, il modello di Rutherford non metteva in relazione le diverse proprietà chimiche degli elementi con la distribuzione degli elettroni nello spazio intorno all'atomo.

Il fisico danese N. Bohr enunciò (1913) un nuovo modello in accordo con la teoria dei quanti formulata dal fisico tedesco M. Planck e successivamente perfezionata da A. Einstein (v. riquadro 1).

Secondo il **modello quantico di Bohr, gli elettroni possono muoversi nell'atomo solo lungo certe orbite permesse o stazionarie corrispondenti a ben definiti livelli quantizzati di energia**. Percorrendo orbite stazionarie, l'elettrone non irraggia energia, poiché si trova in una condizione stabile.

Ogni orbita stazionaria è definita da un **numero quantico principale ( $n$ )** che può assumere il valore di numeri interi ( $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ). Esso rappresenta anche il numero d'ordine del livello energetico (per  $n = 1$  vi è il livello 1, detto livello energetico fondamentale). Per passare da un'orbita stazionaria (livello di energia  $E_1$ ) a un'altra a energia maggiore ( $E_2$ ) all'elettrone deve essere somministrata la quantità di energia  $\Delta E$  cor-

Inadeguatezza del modello di Rutherford

Il modello quantico di Bohr

Numero quantico principale

## Le orbite ellittiche

rispondente al salto, cioè alla differenza,  $E_2 - E_1$ . Cessata l'eccitazione, l'elettrone ritorna dall'orbita  $E_2$  all'orbita  $E_1$  emettendo sotto forma di radiazione elettromagnetica esattamente la differenza di energia  $\Delta E$  prima acquistata.

In seguito (1915) il fisico tedesco A. J. Sommerfeld introdusse, accanto alle orbite circolari di Bohr, orbite ellittiche per spiegare la struttura di atomi con più elettroni, non sufficientemente chiarita da Bohr.

Per tener conto della forma delle orbite fu introdotto un **numero quantico secondario ( $l$ )** che può assumere tutti i valori interi da 0 a  $n - 1$ .

L'orientamento delle orbite venne identificato dal **numero quantico magnetico ( $m$ )** che può variare secondo valori interi da  $-l$  a  $+l$ , compreso lo zero.

Nel 1924 il fisico tedesco W. Pauli introdusse un quarto numero quantico, il **numero quantico di spin ( $m_s$ )** riferito al senso di rotazione dell'elettrone attorno al proprio asse, che può assumere valori  $+1/2$  o  $-1/2$ .

### 3.4 Il modello quanto-meccanico di atomo

La teoria di Bohr (detta anche di Bohr-Sommerfeld) lasciava insoluti numerosi problemi. Nel 1924, il fisico fran-

#### 1. Quanti e spettri di emissione

Nel 1900 il fisico tedesco Max Planck enunciò la teoria secondo cui la luce e qualunque forma di energia radiante in generale viene scambiata (assorbita o emessa) dai corpi materiali non in modo continuo, ma per piccolissime quantità discrete, dette **quanti** (i quanti di luce furono chiamati **fotoni**). L'energia  $E$  associata a un quanto è espressa dalla relazione:

$$E = h\nu$$

dove  $\nu$  è la frequenza della radiazione e  $h$  una costante detta *costante di Planck*, pari a  $6,63 \cdot 10^{-34}$  Js.

Bohr pervenne al suo modello atomico interpretando, alla luce della teoria di Planck, i risultati ottenuti nell'analisi dello spettro di emissione dell'idrogeno, l'atomo più semplice.

Lo spettro di emissione di un atomo è dato dall'insieme di radiazioni emesse quando i suoi elettroni, dopo essere stati eccitati a livelli di energia superiori a quelli in cui si trovano nello **stato fondamentale** (livello minimo di energia), ritornano in quest'ultimo. Analizzando spettroscopicamente le radiazioni emesse dall'atomo di idrogeno eccitato, Bohr osservò che esse avevano frequenze ben definite (spettri a righe): il ritorno dell'elettrone al suo stato fondamentale avveniva per salti netti e per ogni salto tra due livelli energetici  $E_2$  ed  $E_1$  veniva emessa una radiazione di data frequenza corrispondente a un dato *quanto di energia*,  $\Delta E$ :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

Maggiore è il salto energetico, più alta è la frequenza della radiazione emessa.

cese L. De Broglie ipotizzò che, analogamente a quanto si era postulato per i quanti di luce o fotoni (Einstein, 1905), **anche agli elettroni si può attribuire una duplice natura ondulatoria e corpuscolare**. Questa ipotesi, confermata in seguito sperimentalmente, indica che a una particella di massa  $m$  (espressione della natura corpuscolare) è associabile una lunghezza d'onda  $\lambda$  (espressione della natura ondulatoria) secondo la relazione:

$$\lambda = h/m \cdot v$$

dove  $v$  è la velocità della particella e  $h$  è la costante di Planck. Il fisico tedesco W. Heisenberg (1927) enunciò il **principio di indeterminazione, secondo cui non è possibile conoscere contemporaneamente velocità e posizione dell'elettrone**. Ciò escludeva la possibilità di attribuire all'elettrone orbite definite come quelle del modello di Bohr, ammettendo invece la possibilità di delimitare una regione di spazio intorno al nucleo dove è massima la probabilità di trovare l'elettrone.

In quegli anni il fisico austriaco E. Schrödinger, approfondendo l'ipotesi di De Broglie, formulò un'espressione matematica, detta **equazione d'onda di Schrödinger** la cui soluzione **permette di rappresentare l'elettrone come una nube di carica negativa** la cui densità varia in funzione della distanza dal nucleo e della direzione presa in esame. Viene denominato **orbitale atomico la regione di spazio intorno al nucleo dove è massima la probabilità di trovare l'elettrone**.

Gli orbitali nella teoria quanto-meccanica sono descritti per mezzo di numeri quantici  $n, l, m, m_s$  di significato analogo a quelli utilizzati nella teoria di Bohr-Sommerfeld.

Duplice natura ondulatorio-corpuscolare dell'elettrone

Principio di indeterminazione di Heisenberg

Equazione d'onda di Schrödinger

Orbitale atomico

### 3.5 Numeri quantici e livelli energetici

I numeri quantici  $n, l, m$  identificano gli orbitali occupati dagli elettroni di un atomo (v. tab. 3.2).

**Il numero quantico principale  $n$  definisce il livello di energia dell'elettrone e la dimensione degli orbitali.** Può assumere valori interi positivi:  $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$

**Il numero quantico secondario  $l$  identifica i sottolivelli in cui si differenzia ciascun livello.** Ogni sottolivello raggruppa orbitali della stessa forma definita dal valore di  $l$  compreso tra 0 e  $n - 1$ .

Ogni sottolivello corrispondente a ciascun valore di  $l$  viene indicato con una lettera minuscola secondo il seguente schema:

|               |     |     |     |     |     |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| valore di $l$ | 0   | 1   | 2   | 3   | 4   |
| simbolo       | $s$ | $p$ | $d$ | $f$ | $g$ |

Numero quantico principale

Numero quantico secondario

Numero quantico magnetico

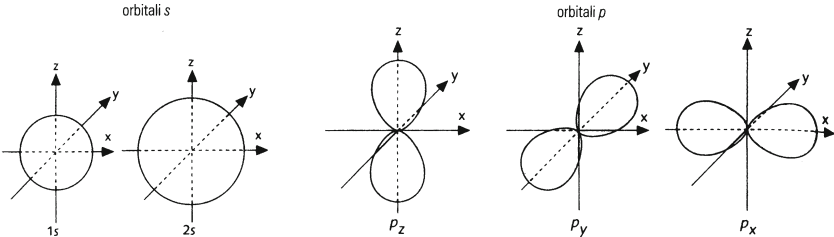
Numero quantico di spin

Si parla quindi di orbitali di tipo *s*, orbitali di tipo *p* orbitali di tipo *d* ecc. (v. fig. 3.1).

**Il numero quantico magnetico *m* determina il numero di orbitali appartenenti a ciascun sottolivello e il loro orientamento nello spazio.** Gli orbitali di uno stesso sottolivello sono isoenergetici (*degeneri*); *m* può assumere tutti i valori interi da  $-l$  a  $+l$ , compreso lo zero. Per esempio, per  $l = 1$ ,  $m = -1, 0, +1$ , ossia al sottolivello *p* appartengono tre orbitali degeneri orientati secondo gli assi cartesiani:  $p_x, p_y, p_z$ .

**Il numero quantico di spin,  $m_s$ , è legato al senso della rotazione, orario o antiorario, dell'elettrone attorno al proprio asse.** Esso può assumere valore  $+1/2$  e  $-1/2$ . Ogni orbitale può contenere al massimo due elettroni (doppio elettronico) con spin opposto.

**Figura 3.1**  
ORBITALI DI TIPO *s* E DI TIPO *p*



| Tabella 3.2  |          |                           |                       |                                     |
|--|----------|---------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| RELAZIONI TRA I VALORI DI <i>n</i> , <i>l</i> , <i>m</i> E RISPETTIVI ORBITALI |          |                           |                       |                                     |
| <i>n</i>   | <i>l</i> | <i>m</i>                  | nome del sottolivello | numero di orbitali del sottolivello |
| 1  | 0        | 0                         | 1s                    | 1                                   |
| 2  | 0        | 0                         | 2s                    | 1                                   |
|  | 1        | -1, 0, +1                 | 2p                    | 3                                   |
| 3  | 0        | 0                         | 3s                    | 1                                   |
|  | 1        | -1, 0, +1                 | 3p                    | 3                                   |
|  | 2        | -2, -1, 0, +1, +2         | 3d                    | 5                                   |
| 4  | 0        | 0                         | 4s                    | 1                                   |
|  | 1        | -1, 0, +1                 | 4p                    | 3                                   |
|  | 2        | -2, -1, 0, +1, +2         | 4d                    | 5                                   |
|  | 3        | -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3 | 4f                    | 7                                   |

Nella tabella si nota che nel livello ennesimo vi sono *n* sottolivelli e *n*<sup>2</sup> orbitali.

### 3.6 Configurazioni elettroniche

Si definisce *configurazione elettronica di un atomo* lo schema di distribuzione dei suoi elettroni nei singoli orbitali atomici.

Configurazione elettronica di un atomo

Per stabilire la configurazione elettronica di un atomo a numero atomico  $Z$  nel suo stato fondamentale, cioè quello di più bassa energia, si introducono uno alla volta gli  $Z$  elettroni, tenendo conto di alcune regole:

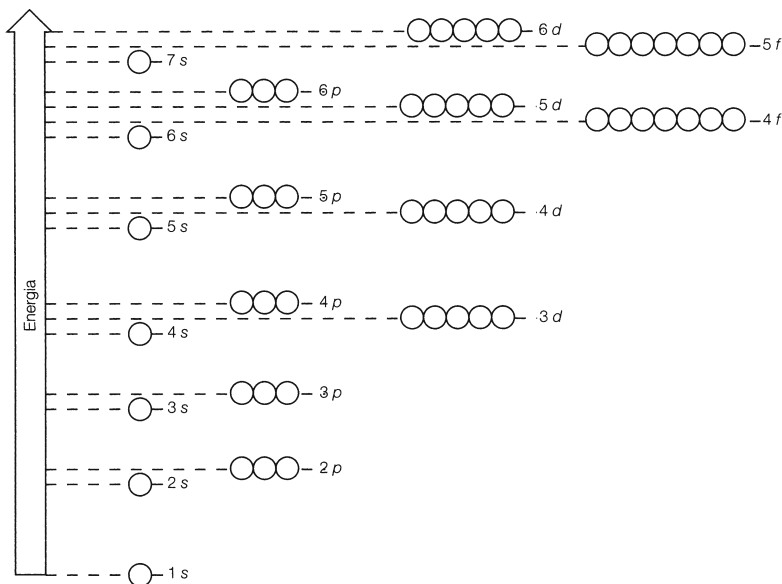
1. gli elettroni occupano nell'ordine gli orbitali disponibili a più bassa energia (v. fig. 3.2); va notato che gli orbitali  $3d$  hanno energia maggiore degli orbitali  $4s$  e vengono riempiti dopo;

2. in un atomo non vi possono essere 2 elettroni aventi gli stessi valori di tutti e quattro i numeri quantici: ciò significa che su uno stesso orbitale identificato dai valori di  $n$ ,  $l$ ,  $m$  non vi possono stare più di due elettroni, che si differenziano appunto per avere spin opposto;

3. se più elettroni occupano orbitali degeneri, essi si distribuiscono con spin paralleli sul massimo numero possibile di tali orbitali, secondo la **regola di Hund o principio della massima molteplicità**.

Regola di Hund

**Figura 3.2**  
ORDINE DI RIEMPIMENTO DI LIVELLI E SOTTOLIVELLI





La configurazione elettronica di un elemento si rappresenta scrivendo i valori di *n* dei livelli occupati seguiti dalle lettere che indicano i sottolivelli e un numero, posto in alto a destra di queste lettere, corrispondente al numero di elettroni presenti in quel dato sottolivello. Per esempio (v. tabb. 3.3 e 3.4):

| <b>Tabella 3.3</b><br>RAPPRESENTAZIONE DELLA CONFIGURAZIONE ELETTRONICA |                       |                                   |                                      |
|---|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| <i>elemento</i>   | <i>numero atomico</i> | <i>configurazione elettronica</i> |                                      |
| N azoto   | 7                     | $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$                | $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^1\ 2p_y^1\ 2p_z^1$ |
| O ossigeno  | 8                     | $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$                | $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_z^1$ |
| F fluoro  | 9                     | $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$                | $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^1$ |
| Ne neo  | 10                    | $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$                | $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^2\ 2p_z^2$ |

| <b>Tabella 3.4</b> |                       |   |
|--------------------|-----------------------|---|
| <i>elemento</i>    | <i>numero atomico</i> | <i>diagramma orbitale</i>   |
| N                  | 7                     | <div><div><div>↑↓</div><div>2s<sup>2</sup></div><div>↑↓</div><div>1s<sup>2</sup></div></div><div><div>↑↓</div><div>2p<sup>3</sup></div></div></div> |
| O                  | 8                     | <div><div><div>↑↓</div><div>2s<sup>2</sup></div><div>↑↓</div><div>1s<sup>2</sup></div></div><div><div>↑↓</div><div>2p<sup>4</sup></div></div></div> |
| F                  | 9                     | <div><div><div>↑↓</div><div>2s<sup>2</sup></div><div>↑↓</div><div>1s<sup>2</sup></div></div><div><div>↑↓</div><div>2p<sup>5</sup></div></div></div> |
| Ne                 | 10                    | <div><div><div>↑↓</div><div>2s<sup>2</sup></div><div>↑↓</div><div>1s<sup>2</sup></div></div><div><div>↑↓</div><div>2p<sup>6</sup></div></div></div> |

nella rappresentazione simbolica  $1s^2 1$  è il numero quantico principale (livello di energia),  $s$  è il tipo di orbitale (sottolivello), l'esponente<sup>2</sup> è il numero di elettroni.

La configurazione elettronica può essere rappresentata simbolicamente anche con un *diagramma orbitale* in cui ogni orbitale è rappresentato da un quadratino e due frecce di senso contrario raffigurano gli elettroni a spin opposto (v. tab. 3.4).

Per rappresentare gli elettroni di valenza, quelli del livello esterno, che non sono mai più di otto, si usano dei puntini posti attorno al simbolo dell'elemento (**simboli di Lewis**).  
Per esempio:  $\cdot\ddot{N}\cdot\cdot\ddot{O}\cdot\cdot\ddot{F}\cdot\cdot\ddot{Ne}\cdot$  Simboli di Lewis

## GLOSSARIO

### Particelle subatomiche

|           | massa<br>( $u$ ) | carica<br>elettrica |
|-----------|------------------|---------------------|
| nucleoni  |                  |                     |
| { protoni | 1,007276         | 1+                  |
| neutroni  | 1,008665         | 0                   |
| elettroni | 0,0005486        | 1-                  |

**Numero atomico  $Z$ .** Numero di elettroni in un atomo.

**Numero di massa  $A$ .** Somma del numero di protoni e di neutroni in un atomo.

**Isotopi.** Atomi dello stesso elemento aventi differente numero di massa.

**Modello di Thomson.** L'atomo è costituito da una massa sferica di carica positiva nella quale sono uniformemente distribuiti gli elettroni.

**Modello di Rutherford.** L'atomo è costituito da un *nucleo* centrale avente carica positiva in cui è concentrata la massa dell'atomo e da *elettroni che si muovono all'esterno del nucleo* e a grande distanza da esso.

**Modello di Bohr.** Introduce il concetto di quantizzazione delle energie elettroniche secondo *livelli definiti da un numero quantico*.

**Modello quanto-meccanico.** Messo a punto da De Brogue, Heisenberg e Schrödinger,

definisce *orbitale* la regione di spazio intorno al nucleo dell'atomo entro la quale si ha la massima probabilità di trovare l'elettrone.

L'elettrone, mediante l'equazione di Schrödinger, viene definito da *quattro numeri quantici*.

**Configurazione elettronica.** Schema della distribuzione degli elettroni di un atomo nei vari orbitali atomici.

**Numeri quantici.** Numeri che caratterizzano ciascun elettrone di un atomo: si indicano con le lettere  $n, l, m, m_s$ .

- numero quantico  $n$  principale indica il livello di energia di un orbitale
- numero quantico  $l$  secondario determina la forma di un orbitale
- numero quantico  $m$  magnetico indica l'orientamento di un orbitale rispetto a un campo magnetico esterno
- numero quantico  $m_s$  di spin riguarda la possibilità che l'elettrone ha di ruotare intorno al proprio asse

## Test di verifica

**1** L'esperienza condotta da Rutherford:

- ☐ a) confermava la presenza nell'atomo di protoni ed elettroni;
- ☐ b) dimostrava l'esistenza di un nucleo carico positivamente;
- ☐ c) dimostrava che la massa dell'atomo è concentrata in una piccolissima frazione del suo volume;
- ☐ d) che gli elettroni si muovevano su determinate orbite;
- ☐ e) dimostrava sia affermazione b) che la c).

**2** Bohr con lo studio degli spettri atomici dimostrò che:

- ☐ a) un atomo emette normalmente energia radiante;
- ☐ b) le radiazioni emesse dagli atomi dipendono dall'energia con la quale gli atomi vengono eccitati;
- ☐ c) l'energia delle radiazioni emesse dai vari elementi è l'energia degli elettroni dei rispettivi atomi;
- ☐ d) gli elettroni di ogni specie atomica occupano livelli energetici ben definiti.

**3** Come è stato spiegato che gli elettroni nel loro momento non perdono energia e non cadono sul nucleo?

.....

**4** Quali sono le regole che permettono di costruire la configurazione elettronica di un elemento?

.....

**5** Scrivere la configurazione elettronica del manganese, del bromo, dell'argento.

.....

**6** I possibili valori del numero quantico secondario:

- ☐ a) non dipendono dal valore del numero quantico principale;
- ☐ b) differenziano le energie di sottolivelli appartenenti a livelli diversi;
- ☐ c) differenziano le energie di sottolivelli appartenenti allo stesso livello;
- ☐ d) hanno una diretta relazione con il numero di orbitali di un determinato sottolivello.

**7** La scrittura  $3d^5$  indica che:

- ☐ a) sono presenti 15 elettroni negli orbitali  $d$ ;
- ☐ b) sono presenti 5 elettroni negli orbitali  $d$  del livello 3;
- ☐ c) gli orbitali  $d$  del livello 3 sono completi;
- ☐ d) non vi sono elettroni nel livello 4.

**8** Per rappresentare la configurazione elettronica del potassio, si scrive:

- ☐ a)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^4$
- ☐ b)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 4s^1$
- ☐ c)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$

**9** Rappresentare la configurazione elettronica del livello esterno dello iodio.

.....

## RISPOSTE

1. b, c, e; 2. d; 3. orbite stazionarie; 4. vedi paragrafo 3.5; 5. Mn:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$  - Br:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$ ; 6. c; 7. f; 8. b; 9.  $5s^2 5p^5$  o  $\frac{5}{2}$

# 4 Il sistema periodico degli elementi

*Il sistema periodico degli elementi (o tavola periodica) rappresenta la chiave di correlazione tra la configurazione elettronica degli elementi e le loro proprietà chimiche e chimico-fisiche. Più in particolare, **evidenzia** in modo sistematico **come la ricorrenza periodica di elementi con proprietà simili rifletta** direttamente la ricorrenza periodica di **configurazioni simili negli elettroni di valenza** dei relativi atomi. La posizione di un elemento nel sistema periodico, definita dal **gruppo** e dal **periodo** di appartenenza, permette di caratterizzarne immediatamente la natura e il comportamento chimico rispetto agli altri elementi. Alcune delle proprietà che variano periodicamente sono le dimensioni atomiche, l'energia di ionizzazione, l'affinità elettronica e l'elettronegatività.*

## 4.1 La legge di periodicità

È detto **sistema periodico** (o **tavola periodica**) lo **schema di classificazione degli elementi chimici** che li ordina, **in successione crescente di numero atomico**, in una struttura formata da righe orizzontali o **periodi** (in numero di 7) e colonne verticali o **gruppi**, divisi in 8 gruppi A (comprendenti gli elementi tipici o rappresentativi) e 8 gruppi B (comprendenti gli elementi di transizione).

Tale struttura è detta periodica perché se si esaminano le proprietà di ciascun elemento in relazione al posto occupato nella successione si può constatare come esista una *legge di periodicità, che si manifesta con la comparsa, a determinati intervalli, di analogie nelle proprietà e, altresì con la progressiva e regolare variazione di tali proprietà entro i limiti degli intervalli stessi.*

La prima classificazione periodica sistematica e globale si deve al chimico russo Mendeleev (v. riquadro 1), che ordinò gli elementi in funzione dei pesi atomici (masse atomiche) crescenti. In seguito il fisico inglese H. G. Moseley (1887-1915) stabilì sperimentalmente che **le proprietà periodiche degli elementi sono funzione del loro numero atomico** e non della loro massa (v. fig. 4.1).

Il sistema periodico o tavola periodica degli elementi ordina questi ultimi in periodi e gruppi

Legge di periodicità

Le proprietà periodiche sono funzione del numero atomico

## 4.2 Sistema periodico e configurazioni elettroniche

Il fatto che sia il numero atomico a determinare la posizione di un elemento nella tavola periodica ha un preciso significato:

Figura 4.1 - TAVOLA PERIODICA DEGLI ELEMENTI

numero atomico →  
← simbolo dell'elemento  
← nome dell'elemento

11 Na  
Sodio  
22,989

peso atomico →  
(se è tra parentesi  
si riferisce all'isotopo più stabile)

stato aeriforme  
stato liquido (a 20 °C)  
semimetallo  
stato solido (a 20 °C)  
elemento artificiale

gruppo

| periodo | I A           | H           | II A          | III B    | IV B         | V B     | VI B      | VII B     | viii B       | IB            | II B         | III A         | IV A         | V A          | VI A         | VII A         | VIII A       |              |              |
|---------|---------------|-------------|---------------|----------|--------------|---------|-----------|-----------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| 1       | Li<br>6,941   | H<br>1,0079 | Be<br>9,012   |          |              |         |           |           |              |               |              | B<br>10,81    | C<br>12,011  | N<br>14,007  | O<br>15,999  | F<br>18,998   | Ne<br>20,180 |              |              |
| 2       | Na<br>22,990  |             | Mg<br>24,305  | Scandio  | Titanio      | Vanadio | Cromo     | Manganese | Fe<br>55,847 | Co<br>58,933  | Ni<br>58,69  | Cu<br>63,546  | Zn<br>65,39  | Ga<br>69,72  | Ge<br>72,59  | As<br>74,922  | Se<br>78,96  | Br<br>79,904 | Kr<br>83,80  |
| 3       | K<br>39,098   |             | Ca<br>40,08   | Scandio  | Titanio      | Vanadio | Cromo     | Manganese | Fe<br>55,847 | Co<br>58,933  | Ni<br>58,69  | Cu<br>63,546  | Zn<br>65,39  | Ga<br>69,72  | Ge<br>72,59  | As<br>74,922  | Se<br>78,96  | Br<br>79,904 | Kr<br>83,80  |
| 4       | K<br>39,098   |             | Ca<br>40,08   | Scandio  | Titanio      | Vanadio | Cromo     | Manganese | Fe<br>55,847 | Co<br>58,933  | Ni<br>58,69  | Cu<br>63,546  | Zn<br>65,39  | Ga<br>69,72  | Ge<br>72,59  | As<br>74,922  | Se<br>78,96  | Br<br>79,904 | Kr<br>83,80  |
| 5       | Rb<br>85,468  |             | Sr<br>87,62   | Ittrio   | Zirconio     | Niobio  | Molibdeno | Tecnizio  | Ru<br>101,07 | Rh<br>102,905 | Pd<br>106,4  | Ag<br>107,868 | Cd<br>112,41 | In<br>114,82 | Sn<br>118,71 | Sb<br>121,75  | Te<br>127,60 | I<br>126,904 | Xe<br>131,29 |
| 6       | Cs<br>132,905 |             | Ba<br>137,33  | Lantanio | Hafnio       | Tantalo | Volframo  | Reniio    | Os<br>190,2  | Ir<br>192,22  | Pt<br>195,08 | Au<br>196,966 | Hg<br>200,59 | Tl<br>204,38 | Pb<br>207,2  | Bi<br>208,980 | Po<br>(209)  | At<br>(210)  | Rn<br>(222)  |
| 7       | Fr<br>(223)   |             | Ra<br>226,025 | Atinio   | Rutherfordio | Dubnio  | Seaborgio | Borrio    | Hs<br>(265)  | Mt<br>(266)   | Ds<br>(271)  | Rg<br>(272)   | Uub<br>(277) | Uuq<br>(289) | Uuh<br>(289) |               |              |              |              |

serie dei lantanidi ▼

serie degli attinidi ■

|    |               |               |              |               |             |              |              |               |              |               |              |              |              |
|----|---------------|---------------|--------------|---------------|-------------|--------------|--------------|---------------|--------------|---------------|--------------|--------------|--------------|
| 58 | Ce<br>140,12  | Pr<br>140,908 | Nd<br>144,24 | Pm<br>(145)   | Sm<br>150,4 | Eu<br>151,96 | Gd<br>157,25 | Tb<br>158,925 | Dy<br>162,50 | Ho<br>164,930 | Er<br>167,26 | Yb<br>173,04 | Lu<br>174,97 |
| 90 | Th<br>232,038 | Pa<br>231,036 | U<br>238,029 | Np<br>237,048 | Pu<br>(244) | Am<br>(243)  | Cm<br>(247)  | Bk<br>(247)   | Cf<br>(251)  | Es<br>(252)   | Fm<br>(257)  | Md<br>(258)  | Lr<br>(262)  |

esiste infatti una relazione fra il numero atomico e la struttura elettronica: *il numero atomico corrisponde infatti al numero di elettroni presenti in un atomo neutro*. Gli elettroni possono disporsi intorno al nucleo atomico secondo determinati criteri, cioè andando a occupare livelli di energia via via crescenti a seconda della distanza dal nucleo (v. cap. 3). Questi livelli energetici sono determinati dal numero quantico principale  $n$ , che negli elementi allo stato fondamentale può assumere valori da 1 a 7: i sette periodi orizzontali del sistema periodico corrispondono proprio ai sette livelli energetici permessi. All'aumentare del valore del numero quantico, aumenta il numero dei sottolivelli e quindi degli orbitali atomici che possono ospitare elettroni. Ogni volta che un livello si satura, cioè raggiunge il numero massimo di elettroni esterni che può ospitare, si passa al livello successivo, e in corrispondenza si passa al periodo successivo del sistema periodico.

Relazione tra numero atomico e struttura elettronica

### 1. Mendeleev e la tavola periodica

Il sistema periodico fu elaborato nella seconda metà del XIX sec., dopo che si erano andate accumulando, nel corso di alcuni decenni, varie osservazioni che tra diversi insiemi di elementi si manifestano somiglianze di comportamento tali da fare intravedere la possibilità di riunirli in raggruppamenti. Fu il chimico russo **D. Mendeleev** (1834-1907) **il primo a pubblicare** (1869) **la classificazione degli elementi** che è diventata la base del moderno sistema periodico. La tavola periodica di Mendeleev si rivelò uno strumento efficace per fare previsioni sull'esistenza di elementi non ancora scoperti. Mendeleev ordinò gli elementi in base alle loro masse atomiche crescenti, in modo che elementi con proprietà simili venissero a trovarsi in una stessa colonna verticale. Se nessun elemento noto aveva le proprietà richieste per occupare un posto particolare nella tavola, lasciava lo spazio vuoto. Mendeleev pensava che elementi non ancora scoperti avrebbero riempito quegli spazi e arrivò persino a prevederne alcune proprietà. L'importanza della tavola di Mendeleev fu consacrata solo quando furono effettivamente scoperti elementi con le proprietà previste, quali lo scandio (previsto col nome di ekaboro), il gallio (previsto col nome di ekaalluminio) e il germanio (previsto col nome di ekasilicio).

Il gruppo di elementi che segnano il termine di un periodo e il passaggio al periodo successivo è quello dei *gas nobili*, nei quali avviene il riempimento dei livelli energetici esterni corrispondenti:

|   | elettroni esterni |
|---|-------------------|
| livello 1 = 1° periodo → l'elio (He)    | 2                 |
| livello 2 = 2° periodo → il neo (Ne)    | 8                 |
| livello 3 = 3° periodo → l'argo (Ar)    | 8                 |
| livello 4 = 4° periodo → il cripto (Kr) | 8                 |
| livello 5 = 5° periodo → lo xeno (Xe)   | 8                 |
| livello 6 = 6° periodo → il rado (Rn)   | 8                 |

Il comportamento chimico di un elemento (cioè di un certo tipo di atomo) è strettamente legato al numero di elettroni presenti nel livello energetico esterno (**elettroni di valenza**).

Elettroni di valenza

Ricorrenza  
periodica di  
proprietà simili e  
ricorrenza  
periodica di  
configurazioni  
elettroniche  
esterne simili

Se, per esempio, *uno stesso numero di elettroni di valenza* è disposto in orbitali di tipo *s* (v. pag. 46), anche se appartenenti a differenti livelli (per esempio,  $2s$  o  $4s$ ), gli elementi corrispondenti presentano proprietà chimiche e fisiche molto simili. In effetti, i vari gruppi A e B riuniscono elementi che hanno lo stesso numero di elettroni di valenza e per tale ragione manifestano un comportamento chimico relativamente omogeneo. La conclusione è che **la ricorrenza periodica di elementi con proprietà simili deriva direttamente dalla ricorrenza periodica di configurazioni elettroniche simili** dei livelli esterni dei corrispondenti atomi. La situazione dei primi 20 elementi, tutti appartenenti ai gruppi A, è descritta nel riquadro 2. Dopo il calcio ( $Z = 20$ ) inizia, con lo scandio (Sc,  $Z = 21$ ) la serie dei gruppi B, ordinati nella successione: III B, IV B, V B, VI B, VII B, VIII B, I B, II B.

## 2. Configurazione elettronica dei primi venti elementi

Iniziando a riempire il livello  $n = 1$ , contenente l'orbitale  $1s$ , che può contenere al massimo 2 elettroni, si ottengono l'idrogeno H e l'elio He (con numeri atomici  $Z = 1$  e  $Z = 2$  rispettivamente). Al completamento dell'orbitale  $1s$  corrisponde una notevole stabilità energetica e, quindi, scarsa reattività chimica. L'aggiunta del terzo elettrone dà inizio al riempimento del livello  $n = 2$ . Il primo elemento è il litio Li ( $Z = 3$ ) e aggiungendo via via un elettrone si ottengono, nell'ordine, il berillio Be ( $Z = 4$ ), il boro B ( $Z = 5$ ), il carbonio C ( $Z = 6$ ) e, via via, l'azoto N, l'ossigeno O, il fluoro F, per finire col neo Ne ( $Z = 10$ ): giunti al neo si esaurisce il numero massimo di elettroni consentito per  $n = 2$  (il neo, analogamente all'elio, è assai stabile; esso presenta una configurazione elettronica esterna a otto elettroni detta anche *ottetto elettronico*). Si inizia quindi il riempimento del terzo livello ( $n = 3$ ) e il primo elemento è il sodio Na ( $Z = 11$ ), che dispone di un unico elettrone esterno sull'orbitale  $3s$  (la situazione elettronica è analoga a quella del litio e analoghe sono le proprietà chimiche e fisiche). L'aggiunta del dodicesimo elettrone corrisponde al magnesio Mg ( $Z = 12$ ): i due elettroni esterni sull'orbitale  $3s$  determinano per il magnesio proprietà analoghe a quelle del berillio; il completamento del livello  $n = 3$  si conclude con il gas nobile argo Ar ( $Z = 18$ ), anch'esso assai stabile (ha otto elettroni esterni). Il riempimento del livello  $n = 4$  ha inizio con il potassio K ( $Z = 19$ ) e il calcio Ca ( $Z = 20$ ).

| $n$ | IA              |                 |                      |                      |                     |                     |                      | VIII A               |
|-----|-----------------|-----------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 1   | 1H<br>$1s^1$    | II A            |                      |                      |                     |                     |                      | 2 He<br>$1s^2$       |
| 2   | 3 Li<br>$2s^1$  | 4 Be<br>$2s^2$  | 5 B<br>$2s^2 2p^1$   | 6 C<br>$2s^2 2p^2$   | 7 N<br>$2s^2 2p^3$  | 8 O<br>$2s^2 2p^4$  | 9 F<br>$2s^2 2p^5$   | 10 Ne<br>$2s^2 2p^6$ |
| 3   | 11 Na<br>$3s^1$ | 12 Mg<br>$3s^2$ | 13 Al<br>$3s^2 3p^1$ | 14 Si<br>$3s^2 3p^2$ | 15 P<br>$3s^2 3p^3$ | 16 S<br>$3s^2 3p^4$ | 17 Cl<br>$3s^2 3p^5$ | 18 Ar<br>$3s^2 3p^6$ |
| 4   | 19 K<br>$4s^1$  | 20 Ca<br>$4s^2$ |                      |                      |                     |                     |                      |                      |

Gli elementi dei gruppi B sono detti **elementi di transizione**, in quanto in essi avviene il riempimento di orbitali appartenenti a sottolivelli interni rispetto ai livelli di valenza e precisamente:

il sottolivello  $3d$  per gli elementi dallo scandio ( $Z = 21$ ) allo zinco ( $Z = 30$ ) nel 4° periodo;

il sottolivello  $4d$  per gli elementi dall'ittrio ( $Z = 39$ ) al cadmio ( $Z = 48$ ) nel 5° periodo;

i sottolivelli  $5d$  e  $4f$  dal lantanio ( $Z = 57$ ) al mercurio ( $Z = 80$ ) nel 6° periodo;

i sottolivelli  $6d$  e  $5f$  dall'attinio ( $Z = 89$ ) in poi nel 7° periodo.

I periodi 6° e 7° comprendono due serie particolari ciascuna di 14 elementi di transizione: quella dei **lantanidi** e quella degli **attinidi**, in cui avviene il riempimento dei sottolivelli  $f$  del terzultimo livello, lasciando inalterate le configurazioni elettroniche del penultimo e dell'ultimo livello. Da ciò derivano le fortissime somiglianze tra i membri di ciascuna serie (v. fig. 4.2).

Elementi di transizione

**Figura 4.2**  
DISTRIBUZIONE DEGLI ELEMENTI  
IN RELAZIONE ALL'ORDINE DI RIEMPIMENTO DEGLI ORBITALI

|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---|----|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| s |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 1 | 2  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2 | 3  | 4  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3 | 11 | 12 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 4 | 19 | 20 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 5 | 37 | 38 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 6 | 55 | 56 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 7 | 87 | 88 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|   |    |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |



I non metalli

I semimetalli

(più o meno spiccata) a perdere elettroni per realizzare con ciò la configurazione elettronica stabile del gas nobile più vicino per numero atomico. Essi comprendono gli elementi dei gruppi I A (metalli alcalini), II A (metalli alcalino-terrosi), III A (a esclusione del boro) e quelli dei gruppi B (metalli di transizione). Un numero nettamente inferiore di elementi appartiene ai non metalli (quelli nella parte destra del sistema); sono chiamati **non metalli** gli elementi che tendono con facilità ad acquistare elettroni per realizzare la configurazione elettronica stabile del gas nobile ad essi più vicino come numero atomico. Essi comprendono alcuni elementi dei gruppi IV A (carbonio), V A (azoto e fosforo), VI A (calcogeni) e VII A (alogeni). Infine, a cavallo di una linea a scalini (v. figura 4.1), che separa metalli e non metalli e che va dal boro all'astato, si trovano alcuni elementi chiamati **semimetalli**, in quanto hanno proprietà intermedie tra quelle dei metalli e dei non metalli: essi sono il boro, il silicio, il germanio, l'arsenico, l'antimonio, il tellurio e l'astato. La tabella 4.1 riassume le principali proprietà dei metalli e dei non metalli.

| Tabella 4.1<br>PROPRIETÀ DEI METALLI E DEI NON METALLI A CONFRONTO |   |  |
|--|---|--|
|  | metalli                                     | non metalli                                    |
| energia di ionizzazione  | bassa                                       | alta   |
| elettronegatività  | bassa                                       | alta   |
| lucentezza   | alta  | bassa  |
| deformabilità  | malleabili e duttili                        | fragili  |
| conducibilità termica ed elettrica                                 | buona                                       | in genere assai scarsa                         |
| stato fisico in condizioni normali                                 | solido (eccetto il mercurio, liquido)       | aeriforme o solido (eccetto il bromo, liquido) |
| formazione di ioni   | perdono elettroni per formare ioni positivi | acquistano elettroni per formare ioni negativi |

### 4.4 Proprietà che variano periodicamente

Dimensioni atomiche

Le **dimensioni atomiche** (raggi o volumi atomici) **aumentano lungo i gruppi dall'alto in basso e diminuiscono lungo i periodi da sinistra a destra**. Lungo il gruppo il raggio aumenta perché si passa da un livello *n* al successivo, mentre lungo il periodo il raggio atomico diminuisce perché, aggiungendo elettroni sullo stesso livello, aumenta l'attrazione nucleare.

Energia di ionizzazione

L'**energia di ionizzazione**, cioè l'**energia richiesta per estrarre un elettrone da un atomo** e portarlo a distanza infinita, diminuisce lungo il gruppo, all'aumentare del nume-

ro atomico; lungo i periodi l'energia di ionizzazione aumenta da sinistra a destra (dai metalli ai non metalli). Se da un atomo vengono estratti, successivamente, un primo, un secondo, un terzo ... elettrone, si parla di *energia di prima di seconda, di terza... ionizzazione* e queste energie vanno via via aumentando.

L'**affinità elettronica**, cioè l'energia che si libera quando un atomo acquista un elettrone, aumenta da sinistra a destra lungo il periodo e diminuisce lungo il gruppo all'aumentare del numero atomico. La variazione di energia di una mole di atomi per l'acquisto di una mole di elettroni si misura in kilojoule/mole.

Affinità elettronica

L'**elettronegatività**, grandezza che indica, mediante valori di scale convenzionali, la capacità di un atomo in una molecola di attrarre gli elettroni di legame, diminuisce lungo i gruppi e aumenta lungo i periodi (v. fig. 4.3).

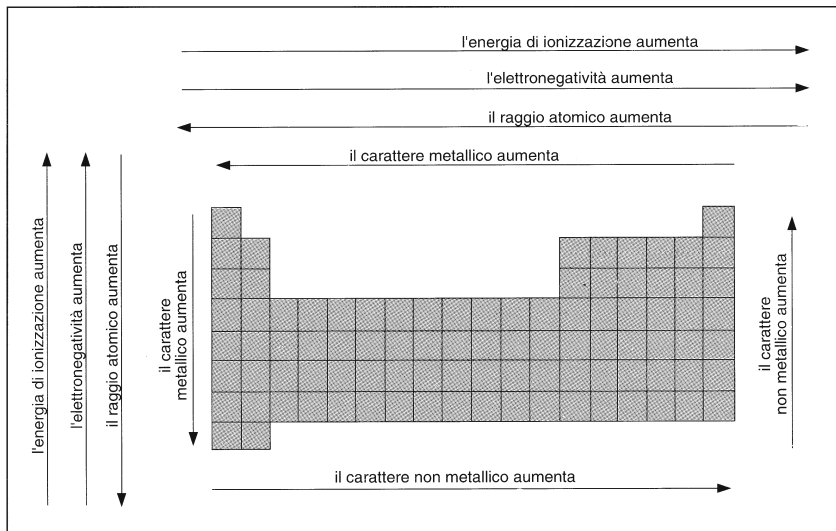
Elettronegatività

**Figura 4.3**  
ELETTRONEGATIVITÀ DEGLI ELEMENTI

|           |  |           |  |                  |  |           |  |           |  |           |  |                  |  |           |  |           |  |           |  |           |  |           |  |           |  |           |  |           |  |           |  |           |  |
|-----------|--|-----------|--|------------------|--|-----------|--|-----------|--|-----------|--|------------------|--|-----------|--|-----------|--|-----------|--|-----------|--|-----------|--|-----------|--|-----------|--|-----------|--|-----------|--|-----------|--|
|           |  |           |  |                  |  |           |  |           |  |           |  |                  |  |           |  |           |  | H<br>2,1  |  |           |  |           |  |           |  |           |  |           |  |           |  |           |  |
| Li<br>1,0 |  | Be<br>1,5 |  |                  |  |           |  |           |  |           |  |                  |  |           |  |           |  | B<br>2,0  |  | C<br>2,5  |  | N<br>3,0  |  | O<br>3,5  |  | F<br>4,0  |  |           |  |           |  |           |  |
| Na<br>0,9 |  | Mg<br>1,2 |  |                  |  |           |  |           |  |           |  |                  |  |           |  |           |  | Al<br>1,5 |  | Si<br>1,8 |  | P<br>2,1  |  | S<br>2,5  |  | Cl<br>3,0 |  |           |  |           |  |           |  |
| K<br>0,8  |  | Ca<br>1,0 |  | Sc<br>1,3        |  | Ti<br>1,5 |  | V<br>1,6  |  | Cr<br>1,6 |  | Mn<br>1,5        |  | Fe<br>1,8 |  | Co<br>1,9 |  | Ni<br>1,9 |  | Cu<br>1,9 |  | Zn<br>1,6 |  | Ga<br>1,6 |  | Ge<br>1,8 |  | As<br>2,0 |  | Se<br>2,4 |  | Br<br>2,8 |  |
| Rb<br>0,8 |  | Sr<br>1,0 |  | Y<br>1,2         |  | Zr<br>1,4 |  | Nb<br>1,6 |  | Mo<br>1,8 |  | Tc<br>1,9        |  | Ru<br>2,2 |  | Rh<br>2,2 |  | Pd<br>2,2 |  | Ag<br>1,9 |  | Cd<br>1,7 |  | In<br>1,7 |  | Sn<br>1,8 |  | Sb<br>1,9 |  | Te<br>2,1 |  | I<br>2,5  |  |
| Cs<br>0,7 |  | Ba<br>0,9 |  | La-Lu<br>1,0-1,2 |  | Hf<br>1,3 |  | Ta<br>1,5 |  | W<br>1,7  |  | Re<br>1,9        |  | Os<br>2,2 |  | Ir<br>2,2 |  | Pt<br>2,2 |  | Au<br>2,4 |  | Hg<br>1,9 |  | Tl<br>1,8 |  | Pb<br>1,9 |  | Bi<br>1,9 |  | Po<br>2,0 |  | At<br>2,2 |  |
| Fr<br>0,7 |  | Ra<br>0,9 |  | Ac<br>1,1        |  | Th<br>1,3 |  | Pa<br>1,4 |  | U<br>1,4  |  | Np-No<br>1,4-1,3 |  |           |  |           |  |           |  |           |  |           |  |           |  |           |  |           |  |           |  |           |  |

I valori dell'elettronegatività di un elemento vengono stabiliti tenendo conto della sua energia di ionizzazione e della sua affinità elettronica. La figura 4.4 riassume l'andamento di alcune proprietà periodiche.

**Figura 4.4**  
ANDAMENTO DI ALCUNE PROPRIETÀ PERIODICHE



## GLOSSARIO

**Tavola periodica di Mendeleev.** Classificazione che *ordinava gli elementi in funzione del peso atomico crescente*.

**Il sistema periodico attuale.** *Ordina gli elementi in funzione del loro numero atomico crescente*, verificando la relazione tra le loro strutture elettroniche e il ripetersi periodico delle loro proprietà.

**Otetto elettronico.** Configurazione elettronica esterna a otto elettroni.

**Periodi.** Gli elementi ordinati nelle *linee orizzontali* che vanno da un gas nobile al successivo.

**Gruppi.** Gli elementi che costituiscono una *riga verticale*. Si suddividono in:

**gruppi A** costituiti dagli elementi che hanno *incompleto* soltanto l'*ultimo livello*;

**gruppi B** o elementi di transizione, i cui

atomi presentano il *penultimo e l'ultimo livello incompleti*.

**Lantanidi.** Elementi aventi  $Z = 58 \dots 71$ , nei cui atomi l'elettrone di valenza va a riempire il sottolivello  $f$  del livello  $n = 4$ . Hanno *incompleti gli ultimi tre livelli*.

**Gas nobili.** Gruppo di elementi caratterizzati da grande inerzia chimica perché i loro atomi presentano configurazioni elettroniche del livello esterno particolarmente stabili.

**Dimensioni atomiche.** Aumentano lungo il gruppo e diminuiscono lungo il periodo.

**Energia di ionizzazione.** Diminuisce lungo il gruppo e aumenta lungo il periodo.

**Affinità elettronica.** Diminuisce lungo il gruppo e aumenta lungo il periodo.

**Elettronegatività.** Diminuisce lungo il gruppo e aumenta lungo il periodo.

## Test di verifica

1

Tenendo presente la configurazione elettronica, perché il 4° periodo è più lungo del 3°?

.....

2

Che cos'è l'elettronegatività di un elemento?

.....

3

Le proprietà del carbonio C, IV gruppo A, sono più simili a quelle del:

- ☐ a boro B, III gruppo A
- ☐ b titanio Ti, IV gruppo B
- ☐ c silicio Si, IV gruppo A
- ☐ d azoto N, V gruppo A

4

Il raggio atomico

- ☐ a aumenta lungo il periodo perché va aumentando il numero degli elettroni sul livello esterno
- ☐ b diminuisce lungo il periodo perché aumenta l'attrazione nucleare

5

I metalli alcalini

- ☐ a hanno l'ultimo e il penultimo livello incompleti
- ☐ b sono caratterizzati dalla configurazione elettronica esterna  $ns^1$  ( $n = 1, 2, 3 \dots 7$ )
- ☐ c hanno elevata energia di ionizzazione
- ☐ d hanno elevata affinità elettronica

6

L'energia di ionizzazione è

- ☐ a un lavoro prodotto dall'atomo per estrarre un elettrone
- ☐ b un lavoro che deve essere fornito all'atomo per estrarre un elettrone
- ☐ c un lavoro che deve essere fornito all'atomo perché acquisti un elettrone

7

I non metalli

- ☐ a sono tutti gas
- ☐ b hanno una buona conducibilità termica ed elettrica
- ☐ c hanno i sottolivelli  $p$  sempre vuoti
- ☐ d hanno valori di elettronegatività elevati o piuttosto elevati

8

I lantanidi manifestano proprietà molto simili perché

- ☐ a hanno il terzultimo livello incompleto
- ☐ b hanno la stessa configurazione elettronica del penultimo e dell'ultimo livello
- ☐ c hanno un elevato raggio atomico
- ☐ d sono tutti metalli

### RISPOSTE

1. vedi paragrafo 4.2; 2. vedi paragrafo 4.4; 3. c; 4. b; 5. b; 6. b; 7. d; 8. b

# 5 I legami chimici

---

Gli **atomi isolati** sono in generale instabili e **tendono** naturalmente a **combinarsi attraverso legami chimici** per formare molecole e aggregati cristallini caratterizzati da maggiore stabilità. Questa tendenza è espressa dalla **regola dell'ottetto**. I legami chimici si distinguono in tre tipi fondamentali: **legame ionico**, dovuto ad attrazioni elettrostatiche tra ioni di carica opposta, **legame covalente**, dovuto alla condivisione di elettroni tra atomi, **legame metallico**, dovuto all'attrazione tra elettroni di valenza e ioni positivi. Il legame chimico viene interpretato in termini rigorosi secondo due modelli che si rifanno ai principi della meccanica quantistica o meccanica ondulatoria: il modello del **legame di valenza (VB)** e il modello dell'**orbitale molecolare (MO)**. Anche tra le molecole si instaurano forze di attrazione, meno intense dei legami chimici, che vengono chiamate **forze intermolecolari** o **legami deboli**.

## 5.1 La natura del legame chimico - Regola dell'ottetto

Il legame chimico è una forza attrattiva

Le sostanze costituite da atomi isolati sono estremamente rare (tra queste i gas nobili e i metalli allo stato aeriforme e ad alta temperatura). Gli **atomi isolati**, infatti, **sono in generale energeticamente instabili** e tendono spontaneamente ad aggregarsi tra di loro attraverso reazioni chimiche perché in tal modo acquistano una maggiore stabilità (o come si dice, si stabilizzano in uno stato energetico minimo). Si definisce **legame chimico la forza attrattiva che si stabilisce tra due o più atomi**, uguali o diversi, **permettendo loro di unirsi formando molecole o aggregati cristallini**.

La valenza è la capacità di combinazione di un elemento

Secondo la teoria elettronica della valenza (enunciata nel 1916), gli atomi tendono a legarsi tra loro per raggiungere una **configurazione elettronica più stabile**. La formazione del legame coinvolge gli elettroni periferici, detti **elettroni di valenza**. Nel corso di questo processo gli elettroni possono essere trasferiti da un atomo all'altro, oppure essere messi in comune, dando così luogo a diversi tipi di legame. La **valenza è la capacità di combinazione di un elemento e corrisponde al numero di elettroni che il suo atomo mette in gioco nella formazione di legami chimici**. La valenza di un elemento è perciò determinata dai suoi elettroni di valenza (un elemento viene detto monovalente, bivalente, trivalente ecc. a seconda della sua capacità di mettere in gioco uno, due, tre ecc. elettroni).

## ■ La regola dell'ottetto

Come è stato osservato (v. cap. 4), i gas nobili sono molto stabili: essi presentano una configurazione esterna costituita da otto elettroni (a eccezione dell'elio, che possiede 2 elettroni). Sulla base di questa constatazione, il chimico statunitense G.N. Lewis (1875-1946) enunciò la **regola dell'ottetto**: *ogni atomo tende, attraverso la formazione di legami chimici, ad acquistare o a perdere o a mettere in condivisione elettroni fino a raggiungere una configurazione elettronica esterna costituita da otto elettroni (uguale a quella del gas nobile più vicino nella tavola periodica)*.

La regola dell'ottetto fornisce una interpretazione qualitativa del legame chimico

La regola dell'ottetto è valida per la maggior parte degli elementi rappresentativi, cioè quelli dei gruppi A (da I A a VII A), mentre non è osservata dai metalli di transizione (gruppi B) che raggiungono configurazioni stabili differenti da quella dell'ottetto. Gli elementi vicino all'elio, come l'idrogeno e il litio, tendono a raggiungere una configurazione costituita da due elettroni.

## ■ L'energia di legame

La stabilità che gli atomi acquistano quando si uniscono per mezzo di un legame chimico è espressa dall'**energia di legame**, definita come *l'energia necessaria per rompere un dato legame chimico* (misurata in kilocalorie/mole o kilojoule/mole). L'energia di legame è in stretta relazione con le caratteristiche energetiche degli atomi coinvolti, definite dall'*energia di ionizzazione* e dall'*affinità elettronica*. La distanza media a cui si trovano due nuclei uniti da un legame chimico è detta *distanza di legame* (v. riquadro 1).

L'energia di legame riflette la stabilità degli atomi

## ■ Classificazione dei legami chimici

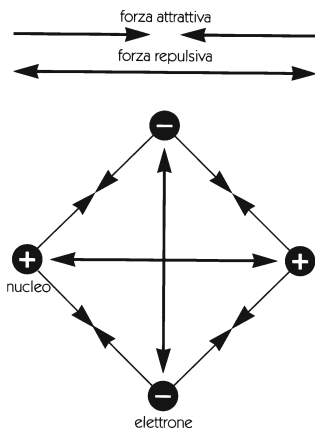
Il primo significato di legame chimico è quello che riguarda l'interazione tra gli elettroni di valenza di due o più atomi, uguali o diversi, individuabili in un'entità unitaria (molecola): questo **legame intramolecolare è detto forte**. Sono legami forti anche quelli che interessano un numero molto elevato di atomi, tanto che è difficile, in questo caso, individuare una singola molecola. Per esempio, in sostanze come il diamante, che è carbonio puro, o la silice  $\text{SiO}_2$ , il legame chimico forma **strutture cristalline polimere**, cioè formate da tante unità uguali (monomeri) che si ripetono un numero grandissimo di volte. Come pure in cristalli solidi come  $\text{NaCl}$ , il legame che si instaura porta alla formazione di **strutture cristalline ioniche**, con un numero grandissimo di ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  che si alternano nell'edificio cristallino (la scrittura  $\text{NaCl}$  pertanto non individua una molecola, ma ci suggerisce solo che tra atomi di sodio e cloro esiste il rapporto 1:1). I legami forti includono il **legame ionico** (v. par. 5.2), il **legame covalente** (v. par. 5.3) e il **legame metallico** (v. par. 5.4).

Il legame forte

**1. Distanza di legame e legge di Coulomb**

Per formare un legame due atomi devono avvicinarsi cosicché le forze attrattive tra il nucleo dell'uno e gli elettroni dell'altro divengono sempre più forti. L'attrazione aumenta fino a che, quando gli atomi hanno raggiunto una certa distanza reciproca, essa viene bilanciata dalle forze repulsive tra i rispettivi nuclei (carichi positivamente) e tra gli elettroni (carichi negativamente). L'intensità delle forze elettrostatiche di attrazione e di repulsione dipende, oltre che dal valore delle cariche elettriche, anche dalla loro distanza reciproca, secondo la **legge di Coulomb**, per cui l'intensità della forza di attrazione o repulsione ( $F$ ) tra due cariche elettriche  $q_1$  e  $q_2$  è direttamente proporzionale al loro prodotto e inversamente proporzionale al quadrato della loro distanza ( $r$ ):

$$F = k \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$



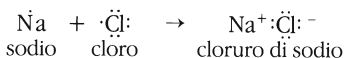
Se consideriamo due atomi di una data molecola, essi si troveranno a una distanza tale che le forze di attrazione e le forze di repulsione saranno tra loro in equilibrio. Questa distanza si chiama distanza di legame  $e$ , in pratica, si identifica con la distanza tra i nuclei degli atomi considerati; il suo valore varia a seconda della loro natura e in funzione del numero e del tipo dei legami.

**Il legame debole**

Esistono poi delle interazioni attrattive tra molecole che, pur essendo meno forti di un legame chimico, sono importanti perché responsabili, per esempio, dello stato fisico delle sostanze: **queste interazioni intermolecolari sono definite forze intermolecolari o legami deboli** (v. par. 5.5).

**5.2 Il legame ionico****Il legame ionico è dovuto a un'attrazione elettrostatica**

Si definisce **legame ionico la forza di attrazione elettrostatica** che si stabilisce **tra due ioni di carica opposta**. Il legame ionico si forma tra atomi o gruppi di atomi tra i quali sia avvenuto uno scambio di elettroni: l'atomo o il gruppo atomico che cede elettroni si trasforma in ione positivo (**catione**), l'atomo o il gruppo atomico che acquista elettroni si trasforma in ione negativo (**anione**). Il legame ionico si instaura con facilità **tra elementi aventi un'elevata differenza di elettronegatività** (superiore in genere a 1,7; v. cap. 4) ed è tipico dei sali e di molti composti che formano cristalli. Ne è un esempio quello implicato nella formazione di cloruro di sodio, NaCl:



Ognuno dei due ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  assume la configurazione elettronica esterna a otetto, caratteristica dei gas nobili (il sodio assume la configurazione del neo, il cloro quella dell'argo).

### 5.3 Il legame covalente

Si definisce **legame covalente** quello che si realizza mediante la condivisione di una o più coppie (o doppietti) di elettroni da parte di due atomi, che in tal modo acquistano la configurazione elettronica esterna stabile (ottetto).

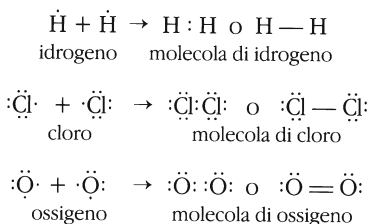
A seconda del numero di coppie di elettroni condivise, si formano legami covalenti singoli, doppi o tripli. I legami sono rappresentati con formule di struttura e formule di Lewis (v. riquadro 2).

Il legame covalente si distingue in: *legame covalente puro*, od *omopolare*, *legame covalente polare*, *legame dativo*.

Il **legame covalente puro od omopolare si stabilisce tra atomi dello stesso elemento**. Per esempio:

Il legame covalente è dovuto a una condivisione di elettroni

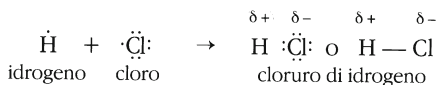
Legame covalente puro, od omopolare



Nell'ultimo esempio si forma un doppio legame covalente poiché ogni atomo di ossigeno ha due elettroni spaiati da mettere in comune.

Il **legame covalente polare si stabilisce tra atomi di elementi differenti** tra cui esista una differenza di elettronegatività inferiore a 1,7. La coppia di elettroni sarà attratta dall'atomo più elettronegativo, che acquisterà una parziale carica negativa ( $\delta^-$ ), bilanciata da una parziale carica positiva ( $\delta^+$ ) sull'atomo meno elettronegativo. La molecola costituisce un **dipolo elettrico** (in quanto è sede di un **momento dipolare**). Per esempio:

Legame covalente polare



Tuttavia, nel caso di molecole con più di due atomi, la presenza di legami polari non è sufficiente a stabilire se essa



ha un momento dipolare, perché ciò dipende sia dai doppietti liberi eventualmente presenti, sia dalla struttura geometrica della molecola (v. par. 5.5).

## 2. Formule di struttura e formule di Lewis

Per rappresentare in qual modo gli atomi si legano in una molecola si usano le **formule di struttura** nelle quali ogni legame viene rappresentato con un trattino. Le **formule di Lewis** mettono in evidenza il completamento dell'ottetto di ciascun atomo costituente la molecola per mezzo delle coppie di elettroni di legame. Gli elettroni di valenza, rappresentati da puntini, sono disposti attorno al simbolo del rispettivo elemento in modo che quelli di legame risultino comuni agli atomi che formano il legame stesso. Esempi:

| formula<br>bruta | formula<br>di struttura          | formula<br>di Lewis                                    |
|------------------|----------------------------------|--|
| $\text{Cl}_2$    | $\text{Cl} - \text{Cl}$          | $\cdot\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{Cl}}\cdot$          |
| $\text{HCl}$     | $\text{H} - \text{Cl}$           | $\text{H}:\ddot{\text{Cl}}\cdot$                       |
| $\text{O}_2$     | $\text{O} = \text{O}$            | $\cdot\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}\cdot$           |
| $\text{CO}_2$    | $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ | $\cdot\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}\cdot$ |

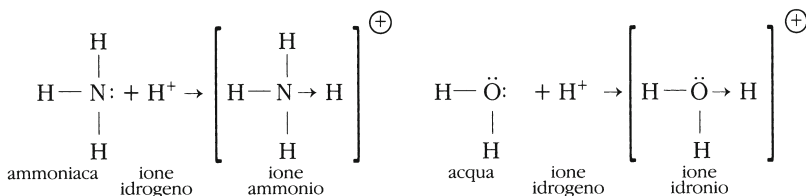
Legame covalente  
dativo

Il **legame covalente dativo** si stabilisce quando la coppia di elettroni di legame proviene da uno solo dei due atomi (atomo donatore) e viene "ospitata" dall'altro atomo (atomo accettore). Per esempio, nell'acido clorico,  $\text{HClO}_3$ , l'atomo di cloro (donatore) lega con legame dativo due atomi di ossigeno (accettori) (il legame dativo si indica con una freccia  $\rightarrow$ ):



Legame di  
coordinazione

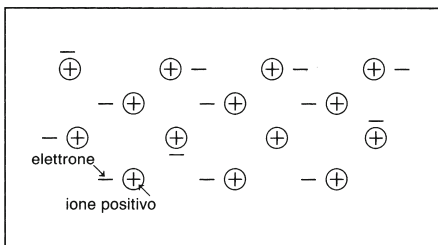
Un caso particolare di legame dativo è il **legame di coordinazione**, presente per esempio nello ione ammonio,  $\text{NH}_4^+$  (formato da ammoniaca e dallo ione  $\text{H}^+$ ) e nello ione idronio  $\text{H}_3\text{O}^+$  (formato dall'acqua e dallo ione  $\text{H}^+$ ).



## 5.4 Il legame metallico

Le proprietà dei metalli vengono interpretate in base a un modello secondo cui **la loro struttura** è caratterizzata da **un insieme di ioni positivi immersi in un “mare di elettroni”** (gli elettroni di valenza dei vari atomi) relativamente liberi di muoversi (cioè delocalizzati). Il **legame metallico è dovuto all'attrazione elettrostatica** che si stabilisce tra gli elettroni di valenza “mobili” e gli ioni positivi.

**Figura 5.1**  
RAPPRESENTAZIONE DEL LEGAME METALLICO



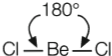
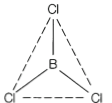

## 5.5 Forma e polarità delle molecole

I legami covalenti sono *direzionali*, per cui le molecole assumono forme geometriche ben definite, che possono essere previste applicando una teoria relativamente semplice, basata sulla **repulsione delle coppie di elettroni di valenza**, nota anche sotto la sigla **VSEPR** (dall'inglese *valence shell electron pair repulsion*). Secondo questa teoria, *in una molecola formata da più di due atomi, sia i doppietti elettronici impegnati nei legami covalenti sia quelli liberi si dispongono lungo determinate direzioni, in modo che le repulsioni tra gli elettroni risultino minime*: si hanno così caratteristici **angoli di legame** (v. tab. 5.1), che permettono di prevedere la geometria della molecola.

Due coppie di elettroni di legame, come, per esempio, nella molecola del cloruro di berillio  $\text{BeCl}_2$ , si dispongono da parte opposta rispetto al nucleo dell'atomo centrale: *la molecola è quindi lineare*. Nel tricloruro di boro,  $\text{BCl}_3$ , le tre coppie di elettroni si trovano alla maggior distanza possibile se disposte ai vertici di un triangolo equilatero con l'atomo di boro al centro, per cui la molecola è *trigonale planare*. Quattro coppie di elettroni di legame, come nel metano,  $\text{CH}_4$ , danno *una molecola tetraedrica*.

La teoria VSEPR, basata sulla repulsione delle coppie di elettroni di valenza

**Tabella 5.1**  
FORMA DELLA MOLECOLA DI ALCUNI COMPOSTI APOLARI

| composto                                 | atomo centrale | forma della molecola  |
|--|----------------|---|
| BeCl <sub>2</sub><br>cloruro di berillio | ·Be·           | <br>lineare  |
| BCl <sub>3</sub><br>tricloruro di boro   | ·B·            | <br>trigonale<br>planare<br>(angoli di legame: 120°) |
| CH <sub>4</sub><br>metano                | ·C·            | <br>tetraedrica<br>(angoli di legame: 109° 28')      |

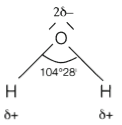
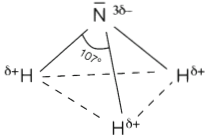
Molecole apolari

Tutte le molecole rappresentate nella tabella 5.1 sono apolari, in quanto **hanno forma simmetrica**, per cui, nonostante i singoli legami siano polari, la *somma dei loro momenti dipolari si annulla* (inoltre tutti gli elettroni di valenza sono impegnati in legami).

Molecole  
asimmetriche, o  
polari

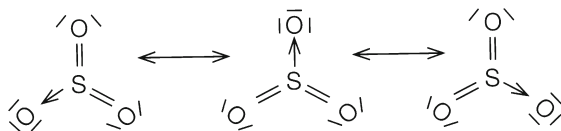
**Quando** in una molecola l'atomo centrale possiede una o più coppie di elettroni non impegnati in legame, la molecola risulta **asimmetrica** e, poiché i singoli momenti dipolari non si annullano, risulta anche complessivamente **polare**. Questo è, per esempio, il caso dell'acqua, H<sub>2</sub>O e dell'ammoniaca, NH<sub>3</sub> (v. tab. 5.2).

**Tabella 5.2**  
FORMA DELLA MOLECOLA DI ALCUNI COMPOSTI POLARI

| composto                     | atomo centrale | forma della molecola   |
|------------------------------|----------------|--|
| H <sub>2</sub> O<br>acqua    | ·Ö·            | <br>non lineare,<br>piegata |
| NH <sub>3</sub><br>ammoniaca | ·N·            | <br>piramidale              |

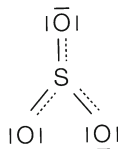
## 5.6 Risonanza e delocalizzazione degli elettroni

Le molecole di certi composti possono essere rappresentate con due o più singole formule di struttura (v. riquadro 2). Per esempio, per il triossido di zolfo,  $\text{SO}_3$ , si possono prevedere le seguenti strutture:



I dati sperimentali indicano che i legami sono tutti equivalenti: si ammette cioè che la molecola ha il fenomeno della **risonanza** (indicato dalle frecce a due punte) e si dice che la molecola reale risulta un **ibrido di risonanza** (ossia una combinazione) delle varie formule di struttura (*o formule limite*) che si possono scrivere. Il doppio legame si considera delocalizzato su tutti e quattro gli atomi e spesso si usa una rappresentazione più concisa della molecola nel modo seguente:

Nella risonanza la formula di struttura di una molecola è un ibrido di risonanza di due o più formule limite



Questa rappresentazione mostra che i legami fra S e O sono intermedi fra un legame singolo e uno doppio.

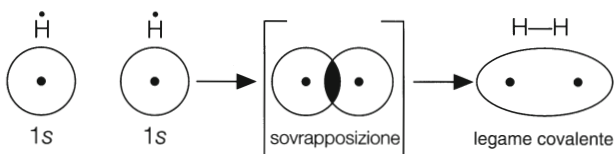
## 5.7 La meccanica quantistica e il legame chimico

L'uso delle formule di struttura e l'applicazione della regola dell'ottetto permettono di illustrare in modo qualitativo il legame covalente, ma non spiegano *perché* i legami covalenti si formano. La teoria della repulsione delle coppie di elettroni di valenza (VSEPR), benché utile per prevedere la forma delle molecole, non è in grado di spiegare *come* queste coppie di elettroni si sistemano nello spazio. Per conoscere più a fondo il comportamento degli elettroni nelle molecole, si ricorre ai principi della meccanica quantistica, gli stessi che hanno permesso (v. cap. 3) di ricavare la con-

figurazione elettronica degli atomi e la descrizione delle forme degli orbitali atomici. L'applicazione della meccanica quantistica alle molecole consente di capire come interagiscono fra di loro gli orbitali degli atomi quando si sovrappongono per formare legami. Sono stati formulati a questo proposito due metodi fondamentali: il **metodo del legame di valenza** (spesso indicato con la sigla VB, dall'inglese *valence bond*) e il **metodo degli orbitali molecolari** (sigla OM).

### ■ Il metodo del legame di valenza

Il metodo del legame di valenza (VB) ipotizza che il **legame covalente** tra due atomi si formi mediante **sovrapposizione di due orbitali atomici di valenza** (uno per ogni atomo) dove vanno a disporsi i due elettroni di legame, con spin antiparalleli. Per esempio, nel caso dell'idrogeno, si ha:

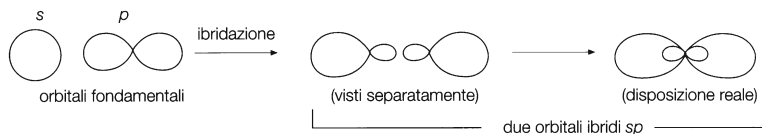


Gli orbitali ibridi

Non sempre un atomo, legandosi ad altri atomi usa i suoi orbitali atomici; in diversi casi, infatti, all'atto della formazione del legame, gli **orbitali atomici fondamentali** (*s*, *p* o *d*) **si ricombinano subendo** una sorta di “mescolamento” o **ibridazione**, che dà origine a **orbitali ibridi**, che hanno forme e proprietà direzionali nuove. Esistono diversi tipi di ibridazione, a seconda del tipo di orbitali atomici che vi partecipano e del loro numero. Limitandoci a ibridazioni tra orbitali *s* e orbitali *p* avremo i casi di seguito descritti.

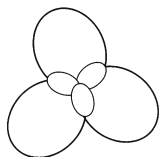
Ibridazione *sp*

Nell'**ibridazione *sp*** cioè nel mescolamento di un orbitale *s* e di un orbitale *p*, **si originano due orbitali ibridi *sp*** equivalenti (uguali in forma, dimensione ed energia e diversi nella direzione), ognuno formato da un lobo grande e da uno molto più piccolo, **disposti linearmente a 180°** (cioè opposti).



Dà luogo a ibridazione  $sp$  per esempio il berillio in composti quali  $\text{BeCl}_2$  (cloruro di berillio) o  $\text{BeH}_2$  (idruro di berillio).

Nell'**ibridazione  $sp^2$** , cioè nel mescolamento di un orbitale  $s$  e due orbitali  $p$ , **si formano 3 orbitali ibridi equivalenti**, disposti sullo stesso piano e con i lobi grandi direzionati verso i vertici di un triangolo equilatero; in tal modo essi formano tra loro angoli di  $120^\circ$ .

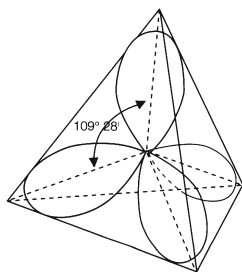
Ibridazione  $sp^2$ 3 orbitali ibridi  $sp^2$ 

Dà luogo a ibridazione  $sp^3$ , per esempio il boro nel triidruro di boro ( $\text{BH}_3$ ).

L'**ibridazione  $sp^3$**  consiste nella combinazione dell'orbitale  $s$  e dei tre orbitali  $p$  di un atomo **con formazione di quattro orbitali ibridi  $sp^3$**  equivalenti, con *disposizione tetraedrica*: il nucleo cioè si dispone al centro di un tetraedro, mentre i lobi si direzionano verso i vertici, formando angoli di  $109^\circ 28'$ . Un esempio di ibridazione  $sp^3$  è fornito dall'atomo di carbonio (per esempio, nella molecola del metano,  $\text{CH}_4$ ).

Ibridazione  $sp^3$ 

**Figura 5.2**  
**IBRIDAZIONE  $sp^3$  DELL'ATOMO DI CARBONIO**



A seconda di come avviene la sovrapposizione degli orbitali tra gli atomi in una molecola si distinguono i seguenti due tipi di legame:

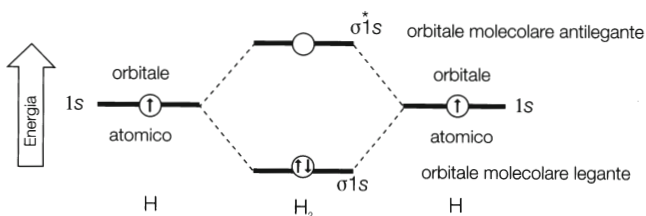
- **legame  $\sigma$**  (sigma), che si genera quando la sovrapposizione tra gli orbitali ( $s$ ,  $p$ , o ibridi) è frontale (cioè avviene testa-testa). Il legame  $\sigma$  giace sulla congiungente i due nuclei ed è particolarmente forte (v. fig. 5.3 *a*, *b* e *c*).
- **legame  $\pi$**  (pi greco), che si genera quando la sovrappo-

Legami  $\sigma$  e  
legami  $\pi$



## ■ Il metodo degli orbitali molecolari

Il metodo degli orbitali molecolari (OM) stabilisce che quando si forma una molecola gli orbitali atomici si sovrappongono e si combinano formando orbitali molecolari (OM) estesi a tutta la molecola. Per semplificare, si verifica quanto segue: dalla combinazione di due orbitali atomici si ottengono due orbitali molecolari, uno detto **orbitale molecolare legante** (o *di legame*), perché la sua energia è inferiore a quella degli orbitali atomici, l'altro detto **orbitale molecolare antilegante** (o *di antilegame*), perché ha un'energia superiore a quella degli orbitali atomici. Ciò viene rappresentato mediante un diagramma energetico che, nel caso dell'idrogeno, è il seguente:



Per gli orbitali molecolari valgono regole di riempimento per gli elettroni analoghe a quelle viste per gli orbitali atomici, che si possono così riassumere:

1. gli elettroni occupano prima i livelli più stabili e cioè a minor energia;
2. in ogni orbitale molecolare possono stare al massimo due elettroni, con spin opposti (principio di Pauli);
3. se sono disponibili orbitali molecolari con la stessa energia, gli elettroni tendono a occuparli singolarmente e con spin paralleli (regola di Hund);
4. gli orbitali molecolari possono essere  $\sigma$ ,  $\sigma^*$ ,  $\pi$ ,  $\pi^*$  (analoghi ai legami  $\sigma$  e  $\pi$  nel metodo del legame di valenza);
5. *una molecola può esistere solo se il numero di elettroni che si trovano sugli orbitali molecolari leganti supera quello degli elettroni che occupano orbitali molecolari antileganti* (nel caso dell'idrogeno questo è verificato).

## 5.8 Forze intermolecolari o legami deboli

I legami deboli includono le interazioni tra molecole, sia polari sia apolari, e comprendono: le interazioni dipolo/dipolo e le interazioni tra molecole non polari (genericamente indicate come forze di van der Waals); il legame a idrogeno.



Le interazioni  
dipolo/dipolo

Le **interazioni dipolo/dipolo** sono dovute al fatto che tra le estremità a carica opposta delle molecole polari (per esempio, HCl) si esercitano reciproche attrazioni, per cui le molecole si orientano opportunamente, assumendo una struttura più ordinata.

Le interazioni tra  
molecole non  
polari

Le **interazioni tra molecole non polari** sono dovute alla formazione di *dipoli istantanei* a causa del moto disordinato degli elettroni che può determinare una momentanea distribuzione asimmetrica della carica degli elettroni stessi; il dipolo istantaneo creerà a sua volta per induzione elettrostatica un *dipolo indotto* su una molecola vicina e tra i due dipoli si eserciterà quindi una debole forza attrattiva.

Il legame a  
idrogeno

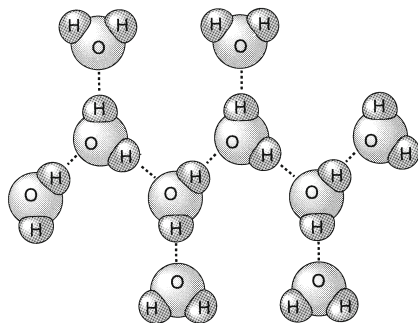
Il **legame a idrogeno** è un'attrazione elettrostatica che si stabilisce tra un atomo di idrogeno, legato covalentemente a un atomo di piccole dimensioni e molto elettronegativo (fluoro, ossigeno, azoto), e un altro atomo dello stesso tipo di una molecola vicina. Il legame a idrogeno si manifesta in molecole fortemente polari come quelle del fluoruro di idrogeno, HF, dell'acqua,  $\text{H}_2\text{O}$ , dell'ammoniaca,  $\text{NH}_3$ . Le particolari caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua sono una conseguenza dei legami a idrogeno che si instaurano tra ogni molecola d'acqua e le altre molecole vicine (v. riquadro 4).

#### 4. Influenza dei legami a idrogeno su alcune proprietà chimico-fisiche dell'acqua

**Punto di ebollizione** (a 760 mmHg): l'acqua bolle a  $100^\circ\text{C}$  (in assenza di legami a idrogeno, il punto di ebollizione dovrebbe essere di ca  $-80^\circ\text{C}$ ). Ciò significa che occorre fornire alle molecole di acqua una grande quantità di energia per rompere i legami a idrogeno e farle passare allo stato aeriforme.

**Punto di fusione o di solidificazione** (a 760 mmHg): l'acqua fonde (o solidifica) a  $0^\circ\text{C}$  (in assenza di legami a idrogeno il punto di fusione dovrebbe essere di ca  $-95^\circ\text{C}$ ). Il ghiaccio ha un elevato *calore latente di fusione*: occorre molta energia per rompere i legami tra le

Formazione dei legami a idrogeno tra le molecole di acqua



molecole di acqua che nel ghiaccio sono disposte secondo una struttura cristallina in cui, inoltre, occupano un volume maggiore che non nell'acqua liquida: il ghiaccio, quindi, avendo una densità minore, galleggia. Ciò è di fondamentale importanza per la vita acquatica (che può proseguire anche se la superficie dell'acqua solidifica) ed è connesso al particolare andamento della densità dell'acqua in funzione della temperatura.

**Densità:** nell'acqua assume il suo valore massimo di  $1\text{g/cm}^3$  a ca  $4^\circ\text{C}$  ( $3,98^\circ\text{C}$ ). Da  $4^\circ\text{C}$  a  $0^\circ\text{C}$ , la densità diminuisce gradualmente finché, quando si forma il ghiaccio, si ha una brusca diminuzione fino al valore di ca  $0,92\text{g/cm}^3$  per l'assettamento secondo la struttura cristallina più ordinata del ghiaccio stesso.

## GLOSSARIO

**Legame chimico.** Forza attrattiva che consente agli atomi di legarsi tra di loro per costituire sistemi più stabili.

**Valenza.** Numero di elettroni che un atomo mette in gioco per la formazione di legami.

**Legami forti.** Legami che impegnano gli elettroni di valenza. Comprendono:

**Legame ionico.** Attrazione elettrostatica tra ioni di carica opposta.

**Legame covalente.** Messa in comune di elettroni; si distingue in omopolare, polare, dativo.

**Legame metallico.** Ioni positivi legati da una nube elettronica formata dagli elettroni di valenza.

**Legami deboli.** Legami dovuti a deboli at-

trazioni elettrostatiche tra molecole o tra ioni e molecole.

**Orbitali nelle molecole.** 1) teoria del legame di valenza: sovrapposizione di orbitali atomici; 2) teoria degli orbitali molecolari: formazione di nuovi orbitali appartenenti all'intera molecola.

**Forma delle molecole.** La forma geometrica che la molecola assume in modo che siano minime le repulsioni tra le coppie di elettroni disposte intorno a un suo atomo centrale.

**Polarità delle molecole.** Dovuta alla distribuzione asimmetrica delle cariche elettriche nella molecola.

## Test di verifica

1

Indicare accanto a ciascuno dei legami elencati a sinistra la lettera corrispondente alla corretta definizione del legame.

- |  |   |
|--|---|
| 1 <input type="checkbox"/> forze di van der Waals  | a. attrazione elettrostatica tra ioni di carica opposta                                     |
| 2 <input type="checkbox"/> legame ionico           | b. ioni positivi che condividono una nube elettronica mobile                                |
| 3 <input type="checkbox"/> legame covalente dativo | c. attrazione tra dipoli istantanei e interazioni dipolo/dipolo                             |
| 4 <input type="checkbox"/> legame a idrogeno       | d. coppia di elettroni condivisa tra atomi a diversa elettronegatività                      |
| 5 <input type="checkbox"/> legame covalente puro   | e. coppia di elettroni condivisa tra atomi dello stesso elemento                            |
| 6 <input type="checkbox"/> legame covalente polare | f. coppia di elettroni condivisa proveniente da un solo atomo                               |
| 7 <input type="checkbox"/> legame metallico        | g. tra un atomo di H e un atomo molto elettronegativo di due molecole della stessa sostanza |

2

Attribuire alle seguenti molecole o ioni il corretto tipo di legame tra i rispettivi atomi:  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$

.....

3

La valenza è:

- ☐ a) il numero di elettroni messi in comune da due atomi
- ☐ b) il numero di elettroni che un atomo può mettere in gioco
- ☐ c) il numero di elettroni ceduti o acquistati da due atomi
- ☐ d) una carica elettrica

4

Il legame covalente dativo si stabilisce:

- ☐ a) tra atomi dello stesso elemento
- ☐ b) tra atomi ed elettronegatività molto diversa
- ☐ c) tra un atomo che mette in comune una coppia e un altro avente almeno un orbitale vuoto
- ☐ d) tra due molecole polari



# 6 Classificazione e nomenclatura dei composti inorganici

---

Una prima grande distinzione nell'ambito dei composti chimici li suddivide in **composti inorganici** e **composti organici**. I composti inorganici sono stati tradizionalmente classificati in gruppi aventi caratteristiche omogenee quanto a comportamento chimico (**ossidi basici, ossidi acidi o anidridi, idrossidi, acidi, sali**). A partire da questa classificazione, basata sulla distinzione degli elementi tra metalli e non metalli, è stata elaborata nel tempo una **nomenclatura tradizionale** non sistematica dei composti chimici; per sopperire ad alcune inadeguatezze e ambiguità della nomenclatura tradizionale è stato introdotto ufficialmente nel 1971 un sistema internazionale di **nomenclatura razionale** o **IUPAC**, basato sulla **distinzione dei composti inorganici in binari** (formati da due elementi) e **ternari** (formati da tre elementi) e che consente senza equivoci di risalire alla formula del composto dal nome e viceversa.

## 6.1 Criteri di classificazione

Tradizionalmente i composti inorganici sono stati riuniti in gruppi dalle caratteristiche omogenee in termini di comportamento chimico.

La **formazione** dei vari tipi di **composti inorganici** esistenti in natura **si spiega tenendo conto delle proprietà metalliche o non metalliche degli elementi** e dell'abbondante presenza nel nostro pianeta di acqua e di ossigeno, elemento estremamente reattivo.

Dalle reazioni degli elementi tra di loro e con ossigeno e acqua derivano le seguenti **classi principali di composti inorganici** (v. fig. 6.1):

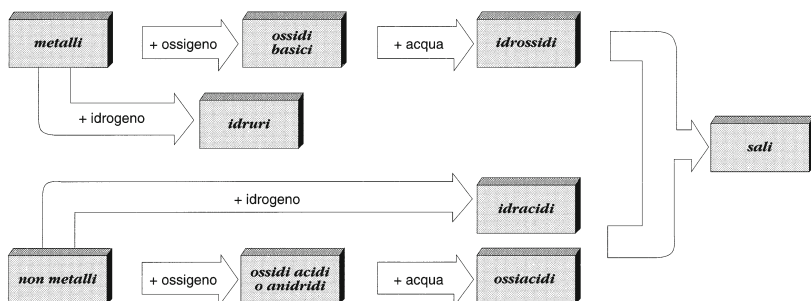
1. **ossidi basici**; 2. **ossidi acidi o anidridi**; 3. **idrossidi**; 4. **acidi** (distinti in **ossiacidi** e **idracidi**); 5. **sali** (distinti in **sali degli ossiacidi** e **sali degli idracidi**).

I vari composti sono denominati secondo un sistema di **nomenclatura**, cioè un **linguaggio sintetico che permette di fornire informazioni sulla loro natura e la loro composizione**. Attualmente in chimica si fa riferimento a due tipi di nomenclatura (v. riquadro 1):

1. la **nomenclatura tradizionale, basata sulla distinzione tra metalli e non metalli**, che, pur essendo efficace nel ren-

La nomenclatura tradizionale

**Figura 6.1**  
SCHEMA DELLE CORRELAZIONI TRA I PRINCIPALI GRUPPI DI COMPOSTI INORGANICI



dere conto delle proprietà chimiche dei composti, ha l'inconveniente della scarsa sistematicità;

La nomenclatura razionale, o IUPAC

2. la **nomenclatura razionale**, o IUPAC, basata su criteri rigorosi e universali, ufficialmente adottata a livello internazionale nel 1971. La **nomenclatura razionale** suddivide i composti chimici in due grandi gruppi: composti binari, formati da due elementi, e composti ternari, formati da tre elementi. La tabella 6.1 fornisce la correlazione tra questa suddivisione e quella tradizionale dei composti chimici.

### 1. Dalla nomenclatura tradizionale alla nomenclatura razionale o IUPAC

Già dagli inizi del 1800 i chimici, dovendo affrontare il problema di come attribuire un nome ai composti chimici che andavano identificando, hanno iniziato a fissare dei criteri di nomenclatura. Nel corso del tempo si è venuta codificando una serie di norme non stematiche seguite, con varianti da paese a paese, fino a oltre la metà del ventesimo secolo (**nomenclatura tradizionale**).

Nel 1959, un apposito organismo scientifico internazionale, noto come **IUPAC** (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), ha codificato una serie di regole razionali di denominazione dei composti chimici che nel 1971 sono state ufficialmente approvate e adottate in tutto il mondo. Queste regole, che costituiscono la **nomenclatura razionale o IUPAC**, sono basate su rigorosi criteri sistematici e permettono di risalire più facilmente dal nome del composto alla sua formula, e viceversa. La sostituzione della nomenclatura tradizionale con la nomenclatura IUPAC si va gradualmente generalizzando, anche se di fatto i due sistemi ancora coesistono nella pratica chimica. Nei casi in cui la denominazione tradizionale è radicata dall'uso e non genera dubbi sulla formula, essa viene mantenuta nella nomenclatura IUPAC (per esempio, composti come  $H_2O$ ,  $CH_4$  e  $NH_3$ , sono ancora denominati rispettivamente acqua, metano e ammoniaca).

## 6.2 Valenza e numero di ossidazione

Rammentiamo che la **valenza** può essere definita come il numero di elettroni che un atomo di un elemento acquista, cede o mette in comune quando si lega con atomi di altri elementi.

Valenza

**Nei composti ionici** il concetto di valenza coincide con quello di **elettrovalenza**: a ogni singola carica elettrica positiva o negativa portata da uno ione corrisponde una effettiva possibilità di realizzare un legame ionico. Per esempio, lo ione calcio,  $\text{Ca}^{2+}$  è *bivalente positivo* perché, avendo perso due elettroni, possiede due cariche positive e può formare due legami ionici con altri ioni negativi, per esempio con lo ione ossido,  $\text{O}^{2-}$ , *bivalente negativo*, dando luogo all'*ossido di calcio*,  $\text{CaO}$ .

Elettrovalenza

**Nei composti molecolari**, formati da molecole, la valenza di un elemento, detta in questo caso **covalenza**, è data dal numero di elettroni che può mettere in condivisione. Per esempio, nell'acqua l'idrogeno H mette in condivisione un elettrone ed è *monovalente*, l'ossigeno O mette in compartecipazione un elettrone con ciascun atomo di idrogeno ed è *bivalente*; tuttavia, *non possiamo parlare di cariche positive o negative come nel caso dei composti ionici*.

Covalenza







Per questo motivo si è trovato più comodo introdurre il concetto di **numero di ossidazione** (n.o.), che *rappresenta la carica formale che si può attribuire a un elemento in un composto, supponendo che tutti i legami siano di tipo ionico, in modo da assegnare gli elettroni di legame all'atomo più elettronegativo*. Il numero di ossidazione, che nel caso degli ioni semplici, cioè formati da un solo elemento corrisponde alla carica ionica, può assumere, a differenza della valenza, valori positivi e negativi, ma anche il valore zero. Alcuni elementi possono presentare due o più numeri di ossidazione e in questi casi la nomenclatura segue opportuni criteri per distinguerli. Per esempio: il ferro può formare gli ioni  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Fe}^{2+}$  è chiamato nella nomenclatura tradizionale ione ferroso, Fe è chiamato ione ferrico (cambia cioè la desinenza finale della radice del nome dell'elemento).

Il numero di ossidazione

Il numero di ossidazione si esprime anche mediante la **notazione di Stock** usando *numeri romani* tra parentesi di seguito al nome dell'elemento; per esempio  $\text{Fe}^{2+}$  si indica come ione Fe (II) o ione ferro (II),  $\text{Fe}^{3+}$  si indica come ione Fe (III) o ione ferro (III).

La notazione di Stock per indicare il numero di ossidazione

**Tabella 6.1**  
CLASSIFICAZIONE DEI COMPOSTI CHIMICI INORGANICI

| tradizionale                           |   | razionale (IUPAC)   |                |   |
|--|---|---|----------------|---|
| gruppi di composti                     | caratteristiche   | BINARI  |                | TERNARI   |
|  |   | con ossigeno  | senza ossigeno |   |
| <b>ossidi basici</b>                   | formati da un metallo e ossigeno (per es., ossido di potassio $K_2O$ )  | →  |                |   |
| <b>ossidi acidi o anidridi</b>         | formati da un non metallo e ossigeno (per es., anidride solforosa $SO_2$ )  |   |                |   |
| <b>idrossidi</b>                       | formati da un metallo legato a uno o più ossidrili OH (per es., idrossido di sodio NaOH)  |   |                | →  |
| <b>acidi</b>                           |   |   |                |   |
| <b>- ossiacidi</b>                     | formati da idrogeno, da un non metallo e da ossigeno (per es., acido solforico $H_2SO_4$ )  |   |                | →  |
| <b>- idracidi</b>                      | formati da idrogeno e un non metallo (per es., acido cloridrico HCl)  | →  |                |   |
| <b>sali</b>                            |   |   |                |   |
| <b>- sali degli ossiacidi (neutri)</b> | derivati dagli ossiacidi per sostituzione dell'idrogeno con un metallo (per es., solfato di sodio $Na_2SO_4$ )                    |   |                | →  |
| <b>- sali degli ossiacidi (acidi)</b>  | derivati dagli ossiacidi per sostituzione parziale degli atomi di idrogeno con metalli (per es., bicarbonato di sodio $NaHCO_3$ ) |   |                |   |
| <b>- sali degli idracidi</b>           | derivati dagli idracidi per sostituzione dell'idrogeno con un metallo (per es., cloruro di sodio NaCl)                            | →  |                |   |

## 6.3 Nomenclatura dei composti binari

I composti binari si possono suddividere in composti con l'ossigeno e composti senza ossigeno.

### ■ Composti binari con l'ossigeno

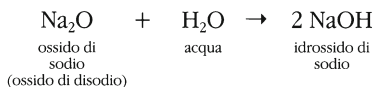
Nella nomenclatura IUPAC i composti binari contenenti ossigeno vengono chiamati **ossidi** (v. tab. 6.2). Per la loro denominazione si ricorre all'espressione *ossido di...*, facendo seguire il nome dell'elemento che è unito all'ossigeno. Per esempio,  $MgO$  viene denominato ossido di magnesio. Se sono presenti più atomi di ossigeno o dell'altro elemento, o di entrambi, il loro numero di atomi viene indicato me-

Nomenclatura  
IUPAC

dianti i prefissi *mono-*, *di-*, *tri-*, *tetra-* ecc. Il prefisso *mono-* è spesso sottinteso.

**Nella nomenclatura tradizionale** i composti formati da un metallo e ossigeno sono chiamati **ossidi basici**, quelli formati da un non metallo e ossigeno **ossidi acidi** o **anidridi** (v. tab. 6.2). Se il metallo forma un solo ossido, si usa la denominazione *ossido di...*, seguita dal nome del metallo; se il non metallo forma una sola anidride, si usa il suffisso *-ica*, aggiunto alla radice del nome del non metallo. Quando un elemento possiede due possibilità di combinazione rispetto all'ossigeno, si ricorre alle desinenze *-oso*, *-osa* per il n.o. più basso e *-ico*, *-ica* per il n.o. più elevato. Se i numeri di ossidazione sono più di due, come nel caso del cloro, che forma anidridi con 4 n.o. differenti (+1, +3, +5 e +7), si adoperano i prefissi *ipo-* per il n.o. minimo e *per-* per il n.o. massimo.

Gli ossidi basici sono solidi a legame per lo più ionico; quelli solubili in acqua – per esempio, gli ossidi dei metalli alcalini e alcalino-terrosi – reagiscono con essa formando i rispettivi *idrossidi* o basi:

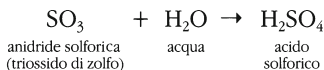


Nomenclatura  
tradizionale

Proprietà degli  
ossidi basici

Gli ossidi insolubili vengono in genere attaccati dagli acidi con formazione di sali.

Gli ossidi acidi sono composti a legame covalente; quelli solubili reagiscono con acqua formando *ossiacidi*:



Proprietà degli  
ossidi acidi

## ■ Composti binari senza ossigeno

Per denominare questi composti binari (v. tab. 6.3), nella nomenclatura IUPAC si aggiunge alla radice del nome dell'elemento più elettronegativo, che in genere sta a destra della formula, la **desinenza -uro**, seguito dal nome dell'altro elemento preceduto dalla preposizione "di": per esempio, NaCl si denomina cloruro di sodio, HCl cloruro di idrogeno, NaH idruro di sodio. Se uno o entrambi gli elementi sono presenti con due o più atomi, viene indicato il loro numero con i prefissi *di-*, *tri-* ecc.

I composti binari non contenenti ossigeno appartengono, nella nomenclatura tradizionale, a varie classi di composti (v. tab. 6.3). Se sono formati da idrogeno e da un elemento (metallico o non metallico) prendono il nome di

Nomenclatura  
IUPAC

Nomenclatura  
tradizionale



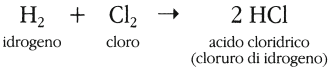
Tabella 6.2

NOMENCLATURA DEI COMPOSTI BINARI CONTENENTI OSSIGENO

| formula                        | nome IUPAC             | notazione di Stock    | nome tradizionale                       |
|--------------------------------|------------------------|-----------------------|---|
| Na <sub>2</sub> O              | (mon)ossido di sodio   |                       | <b>ossidi basici</b><br>ossido di sodio |
| CaO                            | (mon)ossido di calcio  |                       | ossido di calcio o calce viva           |
| FeO                            | (mon)ossido di ferro   | ossido di ferro (II)  | ossido ferroso                          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | triossido di diferro   | ossido di ferro (III) | ossido ferrico                          |
|                                |                        |                       | <b>ossidi acidi o anidridi</b>          |
| CO <sub>2</sub>                | diossido di carbonio   |                       | anidride carbonica                      |
| SO <sub>2</sub>                | diossido di zolfo      | ossido di zolfo (IV)  | anidride solforosa                      |
| SO <sub>3</sub>                | triossido di zolfo     | ossido di zolfo (VI)  | anidride solforica                      |
| N <sub>2</sub> O               | (mon)ossido di diazoto | ossido di azoto (I)   | protossido di azoto o ossido nitroso    |
| NO                             | (mon)ossido di azoto   | ossido di azoto (II)  | ossido di azoto o ossido nitrico        |
| N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | triossido di diazoto   | ossido di azoto (III) | anidride nitrosa                        |
| NO <sub>2</sub>                | diossido di azoto      | ossido di azoto (IV)  | ipoazotide, biossido di azoto           |
| N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | pentossido di diazoto  | ossido di azoto (V)   | anidride nitrica                        |
| Cl <sub>2</sub> O              | (mon)ossido di dicloro | ossido di cloro (I)   | anidride ipoclorosa                     |
| Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | triossido di dicloro   | ossido di cloro (III) | anidride clorosa                        |
| Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | pentossido di dicloro  | ossido di cloro (V)   | anidride clorica                        |
| Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | eptossido di dicloro   | ossido di cloro (VII) | anidride perclorica                     |

**Idruri:** gli idruri metallici sono composti ionici (in essi l'idrogeno ha n.o. -1) mentre gli idruri non metallici sono composti covalenti (in essi l'idrogeno ha n.o. +1). Gli idruri vengono denominati ricorrendo all'espressione *idruro di* seguita dal nome dell'elemento; gli idruri covalenti come l'ammoniaca e la fosfina conservano in genere il nome tradizionale.

**Idracidi** Se l'elemento non metallico che accompagna l'idrogeno è costituito da un alogeno (F, Cl, Br, I) o da zolfo (S) gli idruri prendono il nome di **idracidi** e fanno parte della classe degli *acidi* (insieme agli ossiacidi; v. par. 6.4); vengono denominati facendo seguire al termine "acido" la radice del nome del non metallo seguita dalla desinenza *-idrico* (per esempio, HCl è chiamato *acido cloridrico*). Gli idracidi si possono ottenere dalla reazione tra l'idrogeno e uno dei non metalli prima indicati:

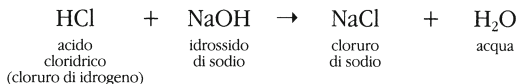


**Sali degli idracidi** Gli idracidi per sostituzione dell'idrogeno con un metallo danno i corrispondenti **sali degli idracidi** (se il metallo compare con due n.o. diversi si ricorre anche in questo caso al-

**Tabella 6.3**  
NOMENCLATURA DEI COMPOSTI BINARI SENZA OSSIGENO

| formula                        | nome IUPAC              | notazione di Stock     | nome tradizionale                     |
|--------------------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------------------|
| HF                             | fluoruro di idrogeno    |                        | <b>idracidi</b><br>acido fluoridrico  |
| HCl                            | cloruro di idrogeno     |                        | acido cloridrico                      |
| HBr                            | bromuro di idrogeno     |                        | acido bromidrico                      |
| HI                             | ioduro di idrogeno      |                        | acido iodidrico                       |
| H <sub>2</sub> S               | solfuro di diidrogeno   |                        | acido solfidrico (idrogeno solforato) |
|                                |                         |                        | <b>sali degli idracidi</b>            |
| NaCl                           | cloruro di sodio        |                        | cloruro di sodio                      |
| CaCl <sub>2</sub>              | dicloruro di calcio     |                        | cloruro di calcio                     |
| AlBr <sub>3</sub>              | tribromuro di alluminio |                        | bromuro di alluminio                  |
| FeCl <sub>2</sub>              | dicloruro di ferro      | cloruro di ferro (II)  | cloruro ferroso                       |
| FeCl <sub>3</sub>              | tricloruro di ferro     | cloruro di ferro (III) | cloruro ferrico                       |
| FeS                            | solfuro di ferro        | solfuro di ferro (II)  | solfuro ferroso                       |
| Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | trisolfuro di diferro   | solfuro di ferro (III) | solfuro ferrico                       |
|                                |                         |                        | <b>idruri</b>                         |
| LiH                            | idruro di litio         |                        | idruro di litio                       |
| CaH <sub>2</sub>               | diidruro di calcio      |                        | idruro di calcio                      |
| AlH <sub>3</sub>               | triidruro di alluminio  |                        | idruro di alluminio                   |
| NH <sub>3</sub>                | (triidruro di azoto)    |                        | ammoniaca                             |
| PH <sub>3</sub>                | (triidruro di fosforo)  |                        | fosfina                               |

le desinenze *-oso* e *-ico*). Il nome dei sali degli idracidi si ottiene sostituendo la desinenza *-idrico* dell'acido corrispondente con la desinenza *-uro* seguita dalla preposizione "di" e dal nome del metallo: per esempio NaBr è chiamato *bromuro di sodio*. I sali degli idracidi si possono ottenere facendo reagire un idracido con un idrossido (reazione di neutralizzazione, in cui si forma anche acqua):



## 6.4 Nomenclatura dei composti ternari

I **composti ternari** in entrambe le nomenclature, IUPAC e tradizionale, **sono distinti in idrossidi, acidi e sali**. Gli acidi, gli idrossidi e i sali sono composti che in soluzione acquosa si dissociano in ioni, e vengono anche chiamati elettroliti (v. cap. 11).

### ■ Idrossidi

Gli idrossidi sono composti formati da un metallo (Me) e

|                           |   |
|---------------------------|---|
| Nomenclatura IUPAC        | dal gruppo OH (ossidrile), di formula generale $\text{Me}(\text{OH})_n$ , dove $n$ è la valenza del metallo (v. tab. 6.4).<br>Nella nomenclatura IUPAC si usa la denominazione <b>idrossido di...</b> , seguita dal nome del metallo. Per esempio, NaOH è chiamato idrossido di sodio. Qualora esistano nel composto più gruppi OH si ricorre ai prefissi <i>di-</i> , <i>tri-</i> ecc. |
| Nomenclatura tradizionale | Nella nomenclatura tradizionale il nome è diverso, secondo che il metallo formi un solo idrossido o più idrossidi. Nel primo caso, la denominazione è <i>idrossido di...</i> , seguita dal nome del metallo. Nel secondo caso, si elimina la preposizione “di” e si utilizzano i suffissi <i>-oso</i> e <i>-ico</i> , aggiunti alla radice del nome del metallo.                        |
| Proprietà degli idrossidi | Gli idrossidi si ottengono dalla reazione degli ossidi basici con acqua. Si comportano come <i>basi</i> (v. cap. 14): infatti, in soluzione acquosa si dissociano liberando <i>ioni ossidrile</i> o <i>idrossido</i> , $\text{OH}^-$ , ai quali sono dovute le proprietà basiche (o alcaline) delle loro soluzioni (v. cap. 11).  |

**Tabella 6.4**  
NOMENCLATURA DEGLI IDROSSIDI

| formula                  | nome IUPAC                | nome tradizionale                        |
|--------------------------|---------------------------|--|
| NaOH                     | idrossido di sodio        | idrossido di sodio o soda caustica       |
| KOH                      | idrossido di potassio     | idrossido di potassio o potassa caustica |
| $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | diidrossido di magnesio   | idrossido di magnesio                    |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | diidrossido di calcio     | idrossido di calcio o calce spenta       |
| $\text{Al}(\text{OH})_3$ | triidrossido di alluminio | idrossido di alluminio                   |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2$ | diidrossido di ferro      | idrossido ferroso                        |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | triidrossido di ferro     | idrossido ferrico                        |

### ■ Acidi

Gli acidi comprendono composti formati da idrogeno e da un non metallo (**idracidi**, già trattati tra i composti binari) e composti formati da idrogeno, un non metallo e ossigeno, detti **ossiacidi** o, più raramente, **ossoacidi** (v. tab. 6.5).

|                    |  |
|--------------------|--|
| Nomenclatura IUPAC | Nella nomenclatura IUPAC gli <b>ossiacidi vengono denominati</b> con il termine <b>acido</b> e aggiungendo il <b>suffisso -ico alla radice del nome del non metallo</b> . Il numero degli atomi di ossigeno presenti nel composto viene precisato con i prefissi <i>monoosso</i> , <i>diosso</i> - ecc. Inoltre, per individuare esattamente il composto viene aggiunto il numero di ossidazione del non metallo (questa aggiunta evita equivoci nel caso che esistano più ossiacidi dello stesso non metallo). Per esempio: l'ossiacido $\text{H}_2\text{CO}_3$ è chiamato acido triossocarbonico (IV); l'azoto forma due ossiacidi, $\text{HNO}_2$ e $\text{HNO}_3$ ; il n.o. dell'azoto nei due composti è rispettivamente +3 e +5; pertanto: $\text{HNO}_2$ verrà denominato acido diossonitrico (III), $\text{HNO}_3$ verrà denominato acido triossonitrico (V). La nomenclatura IUPAC accetta comunque ancora per gli ossiacidi più comuni la nomenclatura tradizionale. |
|--------------------|--|

Nella nomenclatura tradizionale gli *ossiacidi* vengono denominati aggiungendo il suffisso *-ico* alla radice del nome del non metallo. Se esistono due ossiacidi dello stesso non metallo, si ricorre al suffisso *-oso* per il composto in cui il non metallo ha il n.o. minore, e al suffisso *-ico* per il composto in cui il non metallo ha il n.o. maggiore. Se il non metallo forma più di due ossiacidi, si ricorre al prefisso *ipo-* e al suffisso *-oso* per indicare il composto che contiene il non metallo con il n.o. più basso, e al prefisso *per-* e al suffisso *-ico* per indicare il composto che contiene il non metallo con il n.o. più alto.

Nomenclatura tradizionale

Gli acidi (idracidi e ossiacidi) hanno la proprietà di liberare, in soluzione acquosa *ioni idrogeno* o *protoni*,  $H^+$ , rendendo acide le soluzioni (v. cap. 14).

Proprietà degli acidi

Gli acidi reagiscono con le basi (reazione di neutralizzazione) formando sali: i già visti sali degli idracidi e i sali degli ossiacidi.

**Tabella 6.5**  
NOMENCLATURA DEGLI OSSIACIDI

| formula      | nome IUPAC                    | nome tradizionale |
|--------------|-------------------------------|-------------------|
| $H_2SO_3$    | acido triossosolforico (IV)   | acido solforoso   |
| $H_2SO_4$    | acido tetraossosolforico (VI) | acido solforico   |
| $H_3PO_3$    | acido triossofosforico (III)  | acido fosforoso   |
| $H_3PO_4$    | acido tetraossofosforico (V)  | acido fosforico   |
| $HClO$       | acido monoossoclorico (I)     | acido ipocloroso  |
| $HClO_2$     | acido diossoclorico (III)     | acido cloroso     |
| $HClO_3$     | acido triossoclorico (V)      | acido clorico     |
| $HClO_4$     | acido tetraossoclorico (VII)  | acido perclorico  |
| $H_2CrO_4$   | acido tetraossocromico (VI)   | acido cromatico   |
| $H_2Cr_2O_7$ | acido eptaossodicromico (VI)  | acido bicromatico |
| $H_2CO_3$    | acido triossocarbonico (IV)   | acido carbonico   |
| $HNO_2$      | acido diossonitrico (III)     | acido nitroso     |
| $HNO_3$      | acido triossonitrico (V)      | acido nitrico     |

## ■ Sali degli ossiacidi

I sali, comprendenti i **sali degli idracidi** (già trattati nei composti binari) e i **sali degli ossiacidi**, si possono considerare composti derivati dagli acidi per sostituzione completa, o parziale, degli atomi di idrogeno con atomi di un metallo. Se la sostituzione è completa si hanno i **sali neutri**, se è parziale si hanno i **sali acidi**, o **idrogenosali** (v. tab. 6.6).

Nella nomenclatura IUPAC il *sale neutro di un ossiacido* viene denominato sostituendo il suffisso *-ico* dell'acido corrispondente con il suffisso *-ato*; quindi, seguono la preposizione "di" e il nome del metallo. Per esempio, il sale  $CaCO_3$ , che deriva dall'acido  $H_2CO_3$ , acido triossocarbonico (IV), viene chiamato triossocarbonato (IV) di calcio. Se il metallo ha due n.o., è necessario aggiungere, anch'esso sotto forma di numero romano, il corrispondente n.o. del metallo.

Nomenclatura IUPAC

Nel caso dei sali acidi si aggiungono al nome del sale i prefissi *idrogeno-*, *diidrogeno-*, indicanti il numero di atomi di

Nomenclatura  
tradizionale

idrogeno rimasti nella formula. Per esempio,  $\text{NaHCO}_3$  viene chiamato idrogenocarbonato (IV) di sodio.

Nella nomenclatura tradizionale il nome dei *sali neutri degli ossiacidi* deriva da quello dell'acido corrispondente, modificando il suffisso *-oso* dell'acido in *-ito*, e il suffisso *-ico* in *-ato*; quindi, si aggiunge la preposizione "di" e il nome del metallo. Se il metallo ha due n.o. si usa il suffisso *-oso* per il n.o. più basso e *-ico* per il n.o. più alto. Nel caso dei sali acidi si inseriscono le espressioni *monoacido di...*, *biacido di...* tra il nome del non metallo e quello del metallo. Per esempio,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  viene chiamato fosfato monoacido di sodio,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  fosfato biacido di sodio. Talvolta al posto di tali espressioni, si utilizza il prefisso *bi-*, come nel caso del bicarbonato di sodio,  $\text{NaHCO}_3$ .

**Tabella 6.6**  
NOMENCLATURA DEI SALI DEGLI OSSIACIDI

| formula                           | nome IUPAC                         | nome tradizionale                      |
|-----------------------------------|------------------------------------|--|
| $\text{BaSO}_4$                   | tetraossosolfato (VI) di bario     | solfato di bario                       |
| $\text{BaSO}_3$                   | triossosolfato (IV) di bario       | solfito di bario                       |
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$      | tetraossofosfato (V) di calcio     | fosfato di calcio o fosfato tricalcico |
| $\text{LiNO}_2$                   | diossonitrato (III) di litio       | nitrito di litio                       |
| $\text{LiNO}_3$                   | triossonitrato (V) di litio        | nitrato di litio                       |
| $\text{Fe}(\text{NO}_2)_2$        | diossonitrato (III) di ferro (II)  | nitrito ferroso                        |
| $\text{Fe}(\text{NO}_2)_3$        | diossonitrato (III) di ferro (III) | nitrito ferrico                        |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$        | triossonitrato (V) di ferro (II)   | nittrato ferroso                       |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$        | triossonitrato (V) di ferro (III)  | nittrato ferrico                       |
| $\text{Na}_2\text{CO}_3$          | triossocarbonato (IV) di sodio     | carbonato di sodio                     |
| $\text{NaClO}$                    | monossoclorato (I) di sodio        | ipoclorito di sodio                    |
| $\text{NaClO}_2$                  | diossoclorato (III) di sodio       | clorito di sodio                       |
| $\text{KClO}_3$                   | triossoclorato (V) di potassio     | clorato di potassio                    |
| $\text{KClO}_4$                   | tetraossoclorato (VII) di potassio | perclorato di potassio                 |
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | eptaossodicromato (VI) di potassio | bicromato di potassio                  |
| $\text{NaHCO}_3$                  | idrogenocarbonato (IV) di sodio    | bicarbonato di sodio                   |
|                                   |                                    | carbonato monoacido di sodio           |
| $\text{K}_2\text{HPO}_4$          | idrogenofosfato (V) di potassio    | fosfato monoacido di potassio          |

## GLOSSARIO

**Nomenclatura IUPAC.** Classifica i composti inorganici in base al numero di elementi che li costituiscono (binari, ternari ecc.).

**Nomenclatura tradizionale.** Classifica i composti basandosi sulla distinzione tra metalli e non metalli.

**Ossidi.** Combinazioni degli elementi con ossigeno: si distinguono in ossidi basici e ossidi acidi.

**Idrossidi.** Composti ternari contenenti il gruppo ossidrilico OH.

**Acidi.** Composti che in soluzione acquosa liberano lo ione  $\text{H}^+$  (protone). Si distinguono in idracidi e ossiacidi.

**Sali.** Composti derivanti dagli acidi per sostituzione degli ioni  $\text{H}^+$  con ioni metallici.

## Test di verifica

1

Scrivere il nome, secondo la nomenclatura IUPAC e quella tradizionale, dei seguenti composti:  $K_2O$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $As_2O_3$ ,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ :

.....

2

Scrivere le formule dei seguenti composti: tricloruro di bismuto, tetraossosolfato (VI) di magnesio, solfuro di diidrogeno, diidrossido di bario, fluoruro di idrogeno, solfuro di piombo, triossonitrato (V) di alluminio, trisolfuro di diferro, trisocarbonato di calcio.

.....

3

Dare la definizione di ossidi, anidridi, idrossidi, idracidi, ossiacidi, sali e scrivere un esempio di ognuno.

.....

4

Scrivere le formule e indicare il nome tradizionale dei sali neutri e acidi di potassio derivanti dall'acido fosforico ( $H_3PO_4$ ) e dall'acido solforico ( $H_2SO_4$ ).

.....

5

Quali sono i vantaggi derivanti dall'uso della nomenclatura IUPAC?

.....

6

Sapendo che la valenza del bromo rispetto all'ossigeno può essere 1, 3, 5, 7, scrivere tutti i possibili ossiacidi del bromo.

.....

7

Scrivere le formule dei sali di calcio derivanti dagli ossiacidi del bromo.

.....

8

Quali sono le proprietà chimiche degli idrossidi? E quali quelle degli acidi?

.....

9

Quali sono le particelle responsabili delle proprietà acide o di quelle basiche di una soluzione e come si chiamano?

.....

### RISPOSTE

1.  $K_2O$  (monossido di potassio);  $Al(OH)_3$  (triidrossido di alluminio);  $FeCl_2$  (dicloruro di ferro; cloruro ferroso);  $FeCl_3$  (tricloruro di ferro; cloruro ferrico);  $As_2O_3$  (triossido di diarsenico; anidride arseniosa);  $HNO_2$  (acido diossinitrico (III); acido nitroso; acido nitrosnitrico (V));  $HNO_3$  (acido triossinitrico (V); acido nitrico);  $2. BiCl_3$ ;  $MgSO_4 \cdot H_2O$ ;  $Ba(OH)_2$ ;  $Hf$ ;  $PbS$ ;  $Al(NO_3)_3 \cdot Fe_2S_3$ ;  $CaCO_3$ ;  $3. ve-$  di figura 6.1;  $4. K_3PO_4$  (fosfato di potassio);  $K_2HPO_4$  (fosfato di potassio);  $KH_2PO_4$  (fosfato di potassio);  $KHSO_4$  (solfato di potassio);  $K_2SO_4$  (solfato di potassio);  $5. ve-$  di paragrafo 6.1;  $6. HBrO$ ,  $HBrO_2$ ,  $HBrO_3$ ,  $HBrO_4$ ;  $7. Ca(BrO)_2$ ,  $Ca(BrO)_3$ ,  $Ca(BrO)_4$ ;  $8. ve-$  di paragrafo 6.4;  $9. protoni (H^+)$  e ioni ossidile ( $OH^-$ ).

# 7 Le reazioni chimiche

Nel corso delle **reazioni chimiche**, le sostanze che vi prendono parte subiscono modificazioni nella composizione tali che alla fine si ritrovano trasformate in sostanze differenti, nel rispetto della legge di conservazione della massa.

Una reazione chimica viene rappresentata da una scrittura simbolica chiamata **equazione chimica**, la quale risulta **bilanciata** se in ognuno dei suoi membri compare lo stesso numero di atomi di ciascun elemento.

Le reazioni chimiche possono essere classificate in vari tipi (di **sintesi**, di **decomposizione**, di **spostamento**, di **doppio scambio**), ma da un punto di vista generale possono essere ricondotte a due tipi fondamentali: reazioni in cui **non si verifica trasferimento di elettroni** e reazioni in cui **si verifica trasferimento di elettroni**, dette anche di **ossidoriduzione** o **redox**, nel corso delle quali varia il **numero di ossidazione**. I calcoli relativi agli aspetti quantitativi di una reazione chimica sono oggetto della **stechiometria** che, per mezzo di relazioni matematiche, è in grado di stabilire i rapporti secondo cui i reagenti e i prodotti partecipano a una reazione.

## 7.1 Reazioni chimiche e loro rappresentazione. Equazioni bilanciate

Definizione di  
reazione chimica

Si definisce **reazione chimica** *qualunque trasformazione di una o più sostanze, dette reagenti, in altre, dette prodotti*.

Reazioni  
esotermiche e  
reazioni  
endotermiche

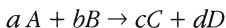
La trasformazione dei reagenti nei prodotti può rendersi evidente in vari modi: cambiamento di colore, formazione di fiamma, formazione di gas, comparsa di odori, formazione di precipitati, scomparsa di sostanze ecc. Inoltre poiché una reazione comporta la **rottura di legami chimici** nei reagenti e la formazione di nuovi legami nei prodotti, le reazioni chimiche sono spesso accompagnate da **scambi di energia** sotto forma di calore: si ha sviluppo di calore nelle **reazioni esotermiche**, mentre si ha assorbimento di calore nelle **reazioni endotermiche** (v. cap. 13).

### ■ Come si rappresenta una reazione chimica

Un'equazione  
chimica è una  
rappresentazione  
quantitativa di una  
reazione chimica

Una reazione chimica viene rappresentata da un'equazione chimica, che esprime l'uguaglianza quantitativa tra gli atomi dei reagenti e quelli dei prodotti. Al primo membro dell'equazione si pongono le sostanze reagenti (per esempio, *A* e *B*), al secondo membro i prodotti (per esempio, *C* e *D*); reagenti e prodotti sono separati da una freccia ( $\rightarrow$ ) che indica

il verso della reazione. L'espressione generale di un'equazione chimica è la seguente:



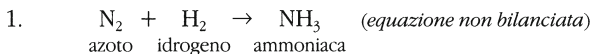
dove  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  sono i **coefficienti stechiometrici** che indicano quante unità, o moli, di ogni specie (molecole, atomi, ioni) sono necessarie perché l'equazione risulti *bilanciata*, ossia *perché il numero di atomi di ogni elemento sia lo stesso in entrambi i membri dell'equazione* (poiché devono essere espresse le quantità minime che reagiscono, i coefficienti sono di norma numeri interi e piccoli).

### ■ Bilanciamento di una reazione

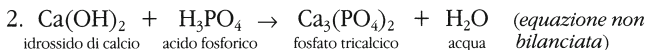
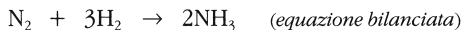
Un'equazione bilanciata esprime l'uguaglianza numerica tra gli atomi delle sostanze reagenti e delle sostanze prodotte e quindi l'uguaglianza tra le loro masse (il bilanciamento di una reazione fa sì che essa rispecchi la legge di conservazione della massa o di Lavoisier; v. cap. 2).

Esempi di bilanciamento:

Un'equazione bilanciata rispecchia l'uguaglianza numerica tra gli atomi in una reazione



Essendo due gli atomi di azoto) in  $\text{N}_2$ , occorreranno due molecole di ammoniaca ( $2\text{NH}_3$ ) contenenti 6 atomi di idrogeno, che provengono da  $3\text{H}_2$ . Scriveremo quindi:



Nel fosfato tricalcico compaiono 3 atomi di Ca e 2 atomi di P. L'equazione bilanciata (in cui si formano 6 molecole di  $\text{H}_2\text{O}$ ) sarà:



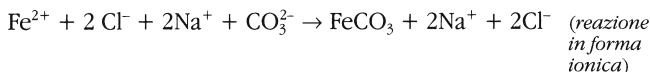
### ■ Reazioni in forma ionica

Le reazioni prima viste sono state rappresentate in forma molecolare, in quanto reagenti e prodotti compaiono nell'equazione chimica sotto forma molecolare. Quando, come nel caso delle *reazioni in soluzione acquosa*, si ha a che fare con *ioni* derivanti dalla dissociazione degli elettroliti (v. cap. 11), le **reazioni si rappresentano in forma ionica**. Inoltre, vengono indicati soltanto gli ioni che realmente partecipano alla reazione.

Le reazioni tra elettroliti in soluzione acquosa



Esempio:



Gli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  non partecipano alla reazione (sono detti *ioni spettatori*), per cui la reazione in forma ionica si può scrivere:



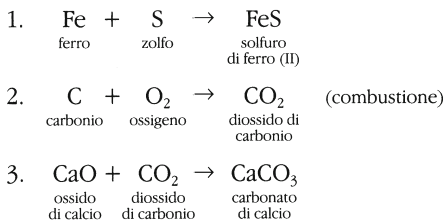
La freccia verso il basso indica che la sostanza è poco solubile e dà luogo a un precipitato solido.

## 7.2 Classificazione delle reazioni chimiche

Le reazioni chimiche possono essere ricondotte in gran parte ai seguenti tipi principali: 1. **sintesi**; 2. **decomposizione**; 3. **spostamento**; 4. **doppio scambio**.

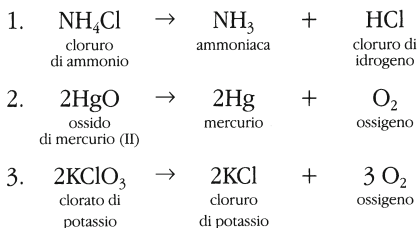
Reazioni di sintesi

**Le reazioni di sintesi** sono quelle in cui due o più sostanze (elementi o composti) si combinano per formare un unico composto. Esempi:



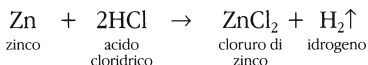
Reazioni di decomposizione

**Le reazioni di decomposizione** sono quelle in cui una singola sostanza (composto) viene separata, in genere per riscaldamento, in due o più sostanze più semplici (elementi o composti). Esempi:



**Le reazioni di spostamento** (o reazioni di scambio semplice) sono quelle in cui un elemento sposta un altro elemento da un suo composto. Esempio:

Reazioni di spostamento



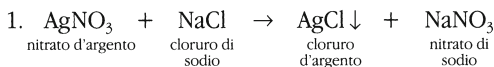
La freccia  $\uparrow$  indica una sostanza che si libera in forma gassosa.

**Le reazioni di doppio scambio** sono quelle in cui due composti si scambiano le parti che li formano; tali reazioni comprendono le reazioni di doppio scambio ionico e di neutralizzazione.

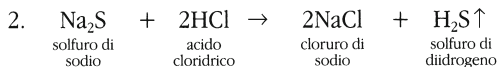
Reazioni di doppio scambio

**Le reazioni di doppio scambio ionico** sono quelle che avvengono per scambio di ioni tra i reagenti in soluzione; comprendono le reazioni in cui si forma un precipitato solido e le reazioni in cui si forma una sostanza (elemento o composto) gassosa. Esempi:

Reazioni di doppio scambio ionico



Gli ioni argento ( $\text{Ag}^+$ ) si uniscono agli ioni cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) formando cloruro d'argento insolubile (gli ioni sodio e gli ioni nitrato rimangono in soluzione).

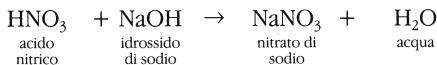


Gli ioni idrogeno ( $\text{H}^+$ ) si uniscono agli ioni zolfo ( $\text{S}^{2-}$ ) formando  $\text{H}_2\text{S}$  gassoso che si allontana dalla soluzione.

**Le reazioni di neutralizzazione (o acido-base)** sono quelle che avvengono tra acidi e basi in soluzione (v. cap. 14) e che comportano la formazione di sali e di acqua.

Reazioni di neutralizzazione

Esempio:



## 7.3 Classificazione delle reazioni in base al trasferimento o meno di elettroni

Il criterio di classificazione delle reazioni prima visto è certamente utile per inquadrare qualitativamente il tipo di trasformazione che avviene, tuttavia non ci dice se in quella data reazione *interviene oppure no uno spostamento di elettroni da un atomo all'altro*. Da questo punto di vista le reazioni chimiche sono riconducibili, nel loro complesso, a due tipi fondamentali:

Reazioni senza trasferimento di elettroni  
Reazioni con trasferimento di elettroni

In una reazione di ossidoriduzione un elemento cede elettroni (si ossida) a un altro elemento, che si riduce

1. **reazioni in cui non si verifica trasferimento di elettroni** tra i reagenti, o, detto in altro modo, *in cui non varia il numero di ossidazione dei singoli atomi o ioni coinvolti*;

2. **reazioni in cui si verifica trasferimento di elettroni** tra i reagenti *e quindi varia il numero di ossidazione dei singoli atomi o ioni coinvolti*. In questo tipo di reazioni un elemento reagente perde uno o più elettroni che vengono trasferiti a un altro elemento reagente. L'elemento che perde elettroni subisce un'**ossidazione** (il n.o. aumenta); l'elemento che acquista elettroni subisce una **riduzione** (il n.o. diminuisce). Si verificano quindi, contemporaneamente, un'ossidazione e una riduzione: per tale motivo le reazioni di questo tipo vengono dette **ossidoriduzione o redox**.

Tra i tipi di reazione descritti nel paragrafo 7.2, quelle di doppio scambio ionico e quelle di neutralizzazione non sono di ossidoriduzione. Tutte le altre reazioni (sintesi, decomposizione e spostamento) sono prevalentemente ossidoriduzioni.

Il tema delle reazioni di ossidoriduzioni sarà ripreso nel paragrafo 7.5, dopo avere definito il concetto di *numero di ossidazione*, essenziale per comprendere il significato delle trasformazioni ossidoriduttive.

## 7.4 Il numero di ossidazione

Il numero di ossidazione

Come è stato anticipato nel capitolo 6, il **numero di ossidazione (n.o.)** *rappresenta la carica formale che si può attribuire a un elemento in un composto, supponendo che i legami siano di tipo ionico, in modo da assegnare gli elettroni di legame all'elemento più elettronegativo*.

Il numero d'ossidazione viene stabilito in base a criteri fondati sui valori relativi di elettronegatività delle specie atomiche che entrano nella composizione delle molecole e si può calcolare tenendo conto di 7 regole (v. tab. 7.1).

Regole per stabilire il numero di ossidazione

1. Gli atomi nelle sostanze allo *stato elementare* (cioè non legati con atomi diversi), siano esse mono-, bi-, o poliatomiche, hanno n.o. zero (per esempio, He, Ca, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, P<sub>4</sub>).

2. L'*ossigeno* nei composti ha n.o. = -2. Fanno eccezione i *perossidi* (per esempio, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) dove l'ossigeno ha n.o. = -1.

3. L'*idrogeno* nei composti ha n.o. = +1. Fanno eccezione gli *idruri* metallici (per esempio, LiH, CaH<sub>2</sub>) nei quali l'idrogeno assume n.o. = -1.

4. Il *fluoro* in tutti i composti ha n.o. = -1.

5. Gli ioni degli elementi del *gruppo I A* (metalli alcalini) hanno n.o. = +1, che coincide con la loro carica effettiva (per esempio, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>).

6. Gli ioni degli elementi del *gruppo II A* (metalli alcalino-terrosi) hanno n.o. = +2, che coincide con la loro carica effettiva (per esempio, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>).

7. Il numero di ossidazione di altri elementi presenti in un composto si calcola ricordando che *la somma algebrica dei n.o. di tutti gli atomi in una molecola deve essere zero*, oppure, se si tratta di uno ione, *deve essere uguale alla sua carica*.

1. Determinazione del n.o. dello zolfo nell'acido solforico, Esempi  $H_2SO_4$ . In base alle regole sopradescritte, avremo che:

$$\text{n.o. H} = +1$$

$$\text{n.o. O} = -2$$

$$\text{n.o. S} = X$$

Potremo quindi scrivere:  $H_2^{\overset{+1}{S}}\overset{X-2}{O}_4$ . Moltiplicando il n.o. per gli atomi di ciascun elemento e sommandoli avremo che:

$$+1 \cdot 2 + X + (-2) \cdot 4 = 0$$

$$X = -2 + 8 = +6 \quad \text{n.o. S} = +6$$

Per cui potremo scrivere:  $H_2^{\overset{+1}{S} \overset{+6-2}{O}_4}$

**Tabella 7.1**  
PRINCIPALI NUMERI DI OSSIDAZIONE DI ALCUNI ELEMENTI

| gruppo del<br>sistema periodico | elementi           | numero<br>di ossidazione                         |
|---------------------------------|--------------------|--|
| I A                             | Li, Na, K          | +1   |
| II A                            | Be, Mg, Ca, Sr, Ba | +2   |
| III A                           | B                  | +3   |
|                                 | Al                 | +3   |
| IV A                            | C, Si              | +4   |
| V A                             | N, P               | -3, +3, +5                                       |
|                                 | As, Sb             | -3, +3, +5                                       |
|                                 | Bi                 | +3, +5   |
| VI A                            | O                  | -2 (-1)  |
|                                 | S                  | -2, +4, +6                                       |
|                                 | F                  | -1   |
| VII A                           | Cl                 | -1, +1, +3, +5, +7                               |
|                                 | Br                 | -1, +1, +5, +7                                   |
|                                 | I                  | -1, +1, +5, +7                                   |
| elementi di<br>transizione      | Cr                 | $\begin{cases} +2, +3 \\ +6 \end{cases}$         |
|                                 | Mn                 | $\begin{cases} +2, +3, +4 \\ +6, +7 \end{cases}$ |
|                                 | Fe, Co, Ni         | +2, +3   |
|                                 | Pt                 | +2, +4   |
|                                 | Cu, Hg             | +1, +2   |
|                                 | Ag                 | +1   |
|                                 | Au                 | +1, +3   |
|                                 | Zn, Cd             | +2   |

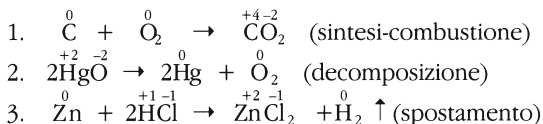
2. Determinazione del n.o. dell'azoto nello ione nitrato,  $\text{NO}_3^-$ .

$$\begin{aligned}\text{n.o. O} &= -2 & \text{NO}_3^- \\ X + (-2) \cdot 3 &= -1 \\ X = -1 + 6 &= +5 & \text{n.o. N} = +5\end{aligned}$$

Per cui possiamo scrivere:  $\text{NO}_3^{+5-2}$

## 7.5 Le reazioni di ossidoriduzione o redox

Esaminiamo, in termini di variazioni del n.o., le seguenti reazioni già descritte nel paragrafo 7.2:



Sintesi-combustione

Nella reazione 1) il n.o. del carbonio (C) aumenta passando da 0 a +4: C *si ossida*; il n.o. dell'ossigeno (O) diminuisce passando da 0 a -2: O *si riduce*.

Decomposizione

Nella reazione 2) il mercurio, Hg, *si riduce* poiché il suo n.o. diminuisce da +2 a 0; l'ossigeno *si ossida*; perché il suo n.o. aumenta da -2 a 0.

Spostamento

Nella reazione 3) lo zinco (Zn) *si ossida* perché il suo n.o. aumenta da 0 a +2; l'idrogeno (H) *si riduce* perché il suo n.o. diminuisce da +1 a 0.

Tutte e tre le reazioni sono esempi di ossidoriduzione (v. riquadro 1).

### 1. Il significato e l'importanza delle reazioni di ossidoriduzione

Un tempo il termine *ossidazione* indicava una reazione in cui *una sostanza si combinava con ossigeno*. Analogamente *riduzione* si riferiva a una trasformazione chimica in cui *un composto "ossidato" perdeva ossigeno*. Attualmente i termini *ossidazione* e *riduzione*, pur essendo ancora usati nel senso sopra descritto, hanno un significato molto più ampio: **una sostanza subisce ossidazione (si ossida) quando perde elettroni trasferendoli a un'altra sostanza, e aumentando il n.o. di un proprio elemento** (il fatto che l'altra sostanza sia ossigeno è solo un caso particolare); allo stesso modo, **una sostanza subisce riduzione (si riduce) quando acquista elettroni da un'altra sostanza, diminuendo il n.o. di un proprio elemento** (il fatto che li acquisti perdendo ossigeno è solo un caso particolare).

Un'ossidazione e una riduzione sono inscindibilmente legate tra di loro in quanto fanno parte di un'unica reazione di ossidoriduzione o redox.

Le reazioni di ossidoriduzione rivestono un'eccezionale importanza. Infatti, tutte le reazioni chimiche utilizzate per produrre energia implicano *reazioni redox*: ciò avviene, per esempio, nei processi vitali delle cellule, nelle combustioni (di carbone, idrocarburi, legna), nelle pile.

Sono pure di ossidoriduzione i processi di elettrolisi, di corrosione del ferro e degli altri metalli e di ottenimento dei metalli dai loro minerali.

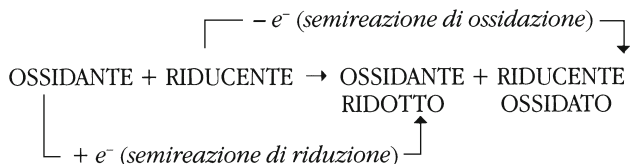
Si definisce **ossidante la sostanza** (elemento o composto) **che provoca l'ossidazione di un'altra sostanza**, acquistando da questa elettroni; nel fare questo un ossidante si riduce.

Si definisce **riducente la sostanza che provoca la riduzione di un'altra sostanza** cedendogli elettroni; nel fare questo un riducente si ossida.

La sostanza che agisce da ossidante si riduce e la sostanza che agisce da riducente si ossida

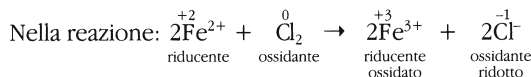
## ■ Rappresentazione di una reazione di ossidoriduzione

Una reazione di ossidoriduzione è così rappresentabile:

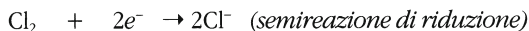


Ogni reazione di ossidoriduzione è la somma di due **semi-reazioni**, una di ossidazione e una di riduzione, in ciascuna delle quali compare una sostanza nelle sue forme ossidata e ridotta (*semicoppia coniugata ossido-riduttiva*). Esempio:

Una reazione di ossidoriduzione si può scomporre nella somma di una semireazione di ossidazione e di una semireazione di riduzione



si ha:  $2\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2e^-$  (semireazione di ossidazione)

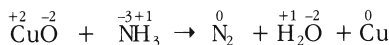


## ■ Bilanciamento di una reazione di ossidoriduzione

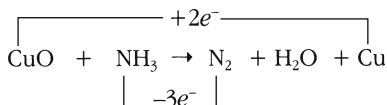
Le reazioni di ossidoriduzione possono essere bilanciate usando il metodo della *variazione del numero di ossidazione* o il *metodo delle semireazioni*.

**Variazione del numero di ossidazione.** Prima vengono determinati i coefficienti per gli agenti ossidanti e riducenti in modo che il numero di elettroni perduti sia uguale al numero di elettroni acquistati. Poi vengono determinati i coefficienti per le altre specie che partecipano alla reazione. Esempio:

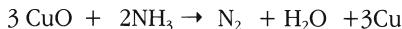
Bilanciamento secondo il metodo della variazione del numero di ossidazione



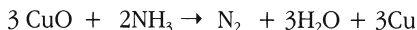
Sopra ai singoli elementi sono riportati i loro n.o. Il rame Cu, durante il processo, si riduce, acquistando 2 elettroni, mentre l'azoto N si ossida, perdendo 3 elettroni:



Pertanto occorrono 3 atomi di Cu ogni 2 atomi di N:



Nel secondo membro si deve poi premettere il coefficiente 3 a  $\text{H}_2\text{O}$ , per sistemare anche gli atomi di H e di O:



La reazione è così bilanciata (in totale sono stati trasferiti 6 elettroni dall'azoto al rame).

Bilanciamento  
secondo il metodo  
delle semireazioni

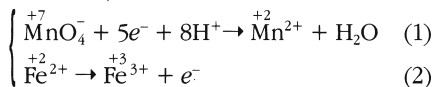
**Metodo delle semireazioni.** Questo metodo è indicato soprattutto per le reazioni redox che avvengono in soluzione acquosa, dove le sostanze dissociate sono rappresentate in forma ionica. Per il calcolo dei coefficienti stechiometrici si seguono alcune regole:

- la reazione si scrive in forma ionica;
- si identificano l'ossidante e il riducente e si assegnano i corretti numeri d'ossidazione a ciascuna delle due semicopie ossido-riduttive;
- si bilanciano le due semireazioni con la procedura illustrata nel metodo precedente e si moltiplica ogni termine di ciascuna delle due per un opportuno coefficiente in modo che il numero degli elettroni coinvolti sia uguale;
- si sommano membro a membro le due semireazioni;
- si verifica la conservazione della massa e della carica.

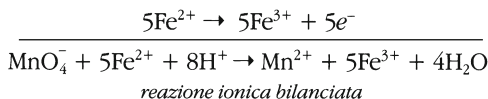
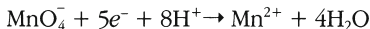
Esempio:



$\text{MnO}_4^-$  è l'ossidante,  $\text{Fe}^{2+}$  è il riducente



si bilanciano gli elettroni moltiplicando la (2) per 5



In forma molecolare la reazione è:



## 7.6 L'equivalente e la massa equivalente

L'**equivalente** (eq) di una sostanza è *una quantità che, per una stessa sostanza, può essere variabile in funzione delle proprietà chimiche che tale sostanza esplica in una determinata reazione*. Pertanto, la definizione di equivalente dipende dal tipo di reazione. Nelle **reazioni di neutralizzazione**, un *equivalente di acido* è la quantità di sostanza che fornisce una mole di ioni  $H^+$ ; un *equivalente di base* è la quantità di sostanza che neutralizza una mole di ioni  $H^+$ , ossia fornisce una mole di ioni  $OH^-$ ; un *equivalente di sale* è la quantità di sale che per dissociazione fornisce una mole di cariche elettriche positive e una mole di cariche elettriche negative.

Il concetto di massa equivalente o equivalente

Nelle **reazioni redox**, un *equivalente di ossidante* è la quantità di sostanza che acquista una mole di elettroni; un *equivalente di riducente* è la quantità di sostanza che cede una mole di elettroni. Il numero di equivalenti è sempre un multiplo intero del numero di moli.

Dalla definizione di equivalente segue che in una reazione 1 eq di una sostanza reagisce sempre e solo con 1 eq di un'altra per dare 1 eq di prodotto; vale a dire, in una reazione acido-base 1 eq di acido reagisce con 1 eq di base dando 1 eq di sale, e in una reazione redox 1 eq di ossidante ossida 1 eq di riducente.

La **massa equivalente**,  $m_{eq}$  (detta anche **peso equivalente**), è la massa in grammi di un equivalente della sostanza; si esprime quindi in g/eq. La massa equivalente può essere calcolata dalla formula:

$$m_{eq} = \frac{\text{massa molare}}{\text{numero di equivalenti per mole}} = \frac{M}{n_{eq}/\text{mole}}$$

Nelle **reazioni di neutralizzazione**, la massa equivalente di un acido o di una base è data dal rapporto tra la sua massa molare  $M$  e il numero di ioni  $H^+$  o, rispettivamente,  $OH^-$  che la sua molecola libera dissociandosi in soluzione. Esempi:

$$1. \quad m_{eqH_2SO_4} = \frac{M_{H_2SO_4} \left( \frac{g}{mol} \right)}{2 \left( \frac{eq}{mol} \right)} = \frac{98,08}{2} \frac{g}{eq} = 49,04 \frac{g}{eq}$$

$$2. \quad m_{eqCa(OH)_2} = \frac{M_{Ca(OH)_2} \left( \frac{g}{mol} \right)}{2 \left( \frac{eq}{mol} \right)} = \frac{74,10}{2} \frac{g}{eq} = 37,05 \frac{g}{eq}$$

Nelle **reazioni redox**, la massa equivalente di un ossidante o di un riducente è data dal rapporto tra la sua massa molare  $M$  e il numero di elettroni acquistati o ceduti per unità formula. Esempi:



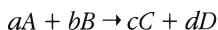
$$1. m_{\text{eqMnO}_4^-}(\text{MnO}_4^- + 5e^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}) = \frac{M_{\text{MnO}_4^-}}{5} \frac{\text{g}}{\text{eq}} = 23,78 \frac{\text{g}}{\text{eq}} \text{ (ambiente acido)}$$

$$2. m_{\text{eqMnO}_4^-}(\text{MnO}_4^- + 3e^- \rightarrow \text{MnO}_2) = \frac{M_{\text{MnO}_4^-}}{3} \frac{\text{g}}{\text{eq}} = 39,64 \frac{\text{g}}{\text{eq}} \text{ (ambiente basico)}$$

## 7.7 Stechiometria delle reazioni

Concetto di  
stechiometria

La **stechiometria** è quella parte della chimica che si occupa dello studio e del calcolo dei rapporti quantitativi, espressi in funzione del numero di moli o delle masse, secondo cui i reagenti e i prodotti partecipano a una reazione chimica. I rapporti tra i numeri di moli sono dati dai rapporti tra i coefficienti di reazione, i rapporti in massa dai rapporti tra i prodotti dei coefficienti di reazione per le masse molari espresse in grammi dei relativi reagenti e prodotti. Per esempio, per una generica reazione



il rapporto stechiometrico espresso in moli tra il reagente  $A$  e il prodotto di reazione  $C$  è uguale ad  $a/c$ ; il rapporto in massa è uguale a:

$$\frac{a \cdot M_A}{c \cdot M_C}$$

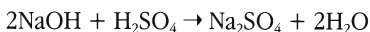
Calcoli  
stechiometrici

dove  $a$  e  $c$  sono i coefficienti di reazione e  $M_A$  e  $M_C$  le masse molari espresse in grammi delle sostanze  $A$  e  $C$ ; tale rapporto indica che da  $a \cdot M_A$  grammi del reagente  $A$  si ottengono  $c \cdot M_C$  grammi del prodotto  $C$ .

Nel senso usuale, peraltro, i **calcoli stechiometrici comprendono tutti quei calcoli che, sulla base di leggi chimico-fisiche, permettono la determinazione in termini quantitativi di specifiche proprietà dei sistemi chimici** (sostanze, soluzioni, sistemi di reazione ecc.) Esempi:

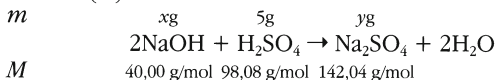
Esempio 1

1. Calcolare (a) quanti grammi di soda caustica ( $\text{NaOH}$ ) supposta pura al 100% sono necessari per neutralizzare 5 g di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e (b) quanti grammi di solfato di sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) si ottengono. La reazione è la seguente:



**Soluzione:**

Scriviamo la reazione ponendo sopra a ogni specie chimica che interessa la massa reagente ( $m$ ) e sotto la massa molare ( $M$ ):



a) Se 98,08 g di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagiscono con  $(40,00 \cdot 2)g$  di NaOH, 5 g di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reagiscono con  $xg$  di NaOH, cioè:

$$98,08 \text{ g} : 40,00 \cdot 2 \text{ g} = 5 \text{ g} : xg$$

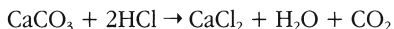
$$xg = 4,08 \text{ g di NaOH}$$

$$b) 98,08 \text{ g} : 142,04 \text{ g} = 5 \text{ g} : yg$$

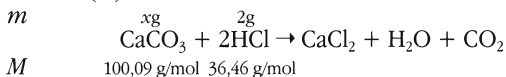
$$yg = 7,24 \text{ g di Na}_2\text{SO}_4$$

2. Calcolare quanti grammi di calcare ( $\text{CaCO}_3$ ) al 70% di purezza reagiscono con 2 g di acido cloridrico (HCl) secondo la reazione:

Esempio 2

**Soluzione:**

Scriviamo la reazione ponendo sopra a ogni specie chimica che interessa la massa reagente ( $m$ ) e sotto la massa molare ( $M$ ):



$$100,09 \text{ g} : 2 \cdot 36,46 \text{ g} = xg : 2g$$

$$xg = 2,75 \text{ g di CaCO}_3 \text{ (al 100\% di purezza)}$$

$$2,75 \text{ g} \cdot \frac{100}{70} = 3,93 \text{ g di CaCO}_3 \text{ al 70\% di purezza}$$

## GLOSSARIO

**Reazione chimica.** Trasformazione di una o più sostanze in altre.

**Equazione chimica.** Rappresentazione simbolica di una reazione chimica.

**Coefficiente stechiometrico.** Numero di molecole o atomi o ioni (o moli di...) necessario per bilanciare un'equazione chimica.

**Reazione di sintesi.** Combinazione di due o più sostanze (elementi o composti) per dare un'unica sostanza.

**Reazione di decomposizione.** Reazione in cui un singolo composto viene separato in due

o più sostanze più semplici.

**Reazione di spostamento.** Reazione in cui un elemento ne sposta un altro da un suo composto.

**Reazione di doppio scambio.** Reazione in cui due composti si scambiano le parti che li costituiscono.

**Reazione di doppio scambio ionico.** Reazione che comporta lo scambio di ioni tra i reagenti in soluzione.

**Reazione di neutralizzazione.** Reazione tra sostanze a proprietà acide e sostanze a proprietà basiche in soluzione, comportanti la formazione di acqua e di un sale.

**Reazioni di ossidoriduzione.** Reazioni che avvengono con trasferimento di elettroni dal riducente all'ossidante.

**Numero di ossidazione.** Carica reale o apparente di uno ione o di un atomo in una determinata molecola.

**Equivalente.** Quantità di sostanza equivalente

a una mole di ioni  $H^+$  in una reazione acido-base, e a una mole di  $e^-$  in una reazione redox.

**Massa equivalente.** Massa in grammi di un equivalente.

**Calcoli stechiometrici.** Calcoli dei rapporti tra reagenti e prodotti espressi in grammi o in unità di moli.

## Test di verifica

**1** Bilanciare le seguenti reazioni:

- [a]  $Al(OH)_3 + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2O$
- [b]  $Bi_2O_3 + HCl \rightarrow BiCl_3 + H_2O$
- [c]  $HI + MgO \rightarrow MgI_2 + H_2O$
- [d]  $Ba(OH)_2 + H_3PO_4 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 + H_2O$
- [e]  $AgNO_3 + K_2CrO_4 \rightarrow Ag_2CrO_4 + KNO_3$
- [f]  $AsCl_3 + H_2S \rightarrow As_2S_3 + HCl$

**2** Scrivere in forma ionica e bilanciare le seguenti reazioni:

- [a]  $SbCl_3 + H_2S \rightarrow Sb_2S_3 \downarrow + HCl$
- [b]  $MgCl_2 + H_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 \downarrow + HCl$
- [c]  $AgNO_3 + KCl \rightarrow AgCl \downarrow + KNO_3$
- [d]  $CoCl_2 + H_2S \rightarrow CoS \downarrow + HCl$
- [e]  $CaCO_3 + HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$

**3** Completare e bilanciare le seguenti reazioni.

- [a]  $FeCl_2 + H_2S \rightarrow$
- [b]  $Ca(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow$
- [c]  $HNO_3 + NaOH \rightarrow$
- [d]  $Ba(OH)_2 + H_2CO_3 \rightarrow$
- [e]  $Mg(OH)_2 + HBr \rightarrow$

**4** Assegnare i numeri d'ossidazione agli elementi presenti in ciascuno dei seguenti composti:

$K_2Cr_2O_7$ ,  $Na_2CrO_4$ ,  $CrCl_3$ ,  $H_2S$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $Na_2O$ ,  
 $Na_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $MnO_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ ,  
 $NH_3$ ,  $NO$ ,  $FeSO_4$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$

**5** Bilanciare le seguenti reazioni redox:

- [a]  $MnO_2 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$
- [b]  $Zn + HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$
- [c]  $Ca + HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + NO + H_2O$
- [d]  $K_2Cr_2O_7 + KI + HCl \rightarrow CrCl_3 + KCl + I_2 + H_2O$

**6** Calcolare la massa equivalente delle seguenti specie

- [a]  $MnO_4^-$  ( $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ )
- [b]  $NO_3^-$  ( $NO_3^- \rightarrow NO$ )
- [c]  $Sn^{4+}$  ( $Sn^{4+} \rightarrow Sn^{2+}$ )
- [d]  $Fe^{3+}$  ( $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ )
- [e]  $H_2O_2$  ( $H_2O_2 \rightarrow O_2$ )
- [f]  $Cr_2O_7^{2-}$  ( $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$ )

**7** Calcolare quanti kilogrammi di ossido di calcio ( $CaO$ ) si ottengono per decomposizione di 50 kg di calcare ( $CaCO_3$ ) al 60% di purezza.

**8** Quanti grammi di cloruro d'argento ( $AgCl$ ) precipitano dalla reazione di 200 g di nitrato d'argento ( $AgNO_3$ ) con una soluzione contenente 180 g di cloruro di potassio ( $KCl$ )?

## RISPOSTE

Da 1 a 3 vedi paragrafo 7.1; 4. vedi paragrafo 7.4; 5. vedi paragrafo 7.5; 6. 119; 20,67; 59,55; 17; 36,00 (g/eq); 7. 16,8 kg; 8. 168,8 g

---

## **GLI STATI DI AGGREGAZIONE DELLA MATERIA**

- 8 - Lo stato gassoso**
- 9 - Lo stato liquido**
- 10 - Lo stato solido**
- 11 - Le soluzioni**

# 8 Lo stato gassoso

**Il comportamento** della materia nello stato gassoso è regolato da determinate **relazioni tra le variabili (pressione, volume, temperatura e quantità di sostanza)** che definiscono tale stato e che sono note come **leggi dei gas**, riferite a un modello di gas ideale o perfetto. Tali leggi, combinate, forniscono un'unica relazione detta **equazione di stato dei gas ideali**. L'equazione di stato permette il calcolo di un parametro noti gli altri, e, inoltre, consente il calcolo della densità e del peso molecolare di un gas, nonché delle pressioni parziali dei componenti di un miscuglio gassoso. **L'equazione di stato può essere estesa ai gas reali** introducendo opportune modifiche che tengano conto delle deviazioni nel comportamento (**equazione di van der Waals**). Le leggi dei gas, ricavate da osservazioni sperimentali, vengono interpretate dalla **teoria cinetica dei gas** che applica alle particelle che costituiscono i sistemi allo stato gassoso le leggi della meccanica classica e della statistica.

## 8.1 Gas ideali e gas reali

Caratteristiche generali dei gas

Le particelle che costituiscono la materia allo stato gassoso possiedono un'energia cinetica che prevale sulle forze di reciproca attrazione. **I gas non hanno perciò né forma né volume propri**. Le particelle tendono a occupare tutto lo spazio disponibile (per esempio, quello di un recipiente chiuso), urtandosi continuamente tra di loro e contro le pareti del recipiente che le contiene (questi urti contro le pareti determinano la pressione esercitata dal gas).

Tutti i gas, indipendentemente dalla loro natura chimica, **possiedono proprietà fisiche simili**; in particolare il loro comportamento in relazione a variazioni di pressione, volume e temperatura è descrivibile da leggi (v. par. 8.2) valide per tutte le sostanze allo stato gassoso.

### ■ Il modello di gas ideale

Pressione, volume e temperatura

Le leggi che stabiliscono le relazioni tra le variabili dei gas, pressione, volume, temperatura e quantità di sostanza, si riferiscono a un **gas ideale, o perfetto**, ossia a un modello di gas che deve rispondere ai seguenti requisiti:

Requisiti del gas ideale

1. le sue **particelle sono in continuo movimento** secondo traiettorie rettilinee regolate dalle leggi del caso;
2. le sue **particelle sono puntiformi** (ossia di dimensioni nulle);
3. tra le particelle **non esistono interazioni**;
4. **gli urti delle particelle sono elastici**, ossia **non comportano perdita di energia**.

## ■ Gas reali

I **gas reali**, in condizioni di pressione e temperatura vicine a quelle ambientali, si comportano con buona approssimazione come i gas ideali, mentre **alle alte pressioni e alle basse temperature manifestano deviazioni più o meno marcate** rispetto alle leggi dei gas ideali, in quanto diventano non più trascurabili il volume proprio delle molecole (rispetto al volume del gas stesso) e la reciproca attrazione tra le molecole (v. par. 8.3).

Deviazioni dal modello di gas ideale

## 8.2 Le leggi dei gas ideali

La **legge di Boyle**, o **legge isoterma**, stabilisce la relazione tra pressione e volume: *se si mantiene costante la temperatura, il volume di una determinata massa di gas è inversamente proporzionale alla pressione*. L'espressione matematica della legge di Boyle, a temperatura ( $t$ ) costante, è

La legge di Boyle o legge isoterma

$$PV = \text{costante}$$

in cui  $P$  rappresenta la pressione e  $V$  il volume.

La legge di Boyle può essere rappresentata graficamente nel piano  $PV$ , per ciascuna temperatura, da un'iperbole equilatera (v. fig. 8.1).

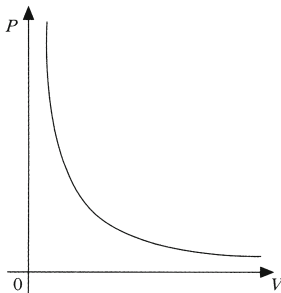
Indicando con  $P_1$  e  $V_1$  il valore della pressione e del volume di un gas nella condizione iniziale, e con  $P_2$  e  $V_2$  il valore della pressione e del volume nella condizione finale, applicando la legge di Boyle avremo:

$$P_1V_1 = P_2V_2 = PV$$

L'espressione  $P_1V_1 = P_2V_2$  consente di ricavare una delle grandezze quando sono note le altre tre.

**Figura 8.1**

**RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DELLA LEGGE DI BOYLE IN UN PIANO ( $PV$ )**  
(la curva è detta *isoterma*)



La **legge di Charles**, o **prima legge di Gay-Lussac**, o **legge isobara**, stabilisce la relazione tra la temperatura e il volume: *a pressione costante, il volume di una data massa di gas è di-*

Legge di Charles, o prima legge di Gay-Lussac, o legge isobara

*rettamente proporzionale alla sua temperatura assoluta.* L'espressione matematica della legge di Charles, a pressione ( $P$ ) costante, è:

$$\frac{V}{T} = \text{costante}$$

in cui  $V$  rappresenta il volume e  $T$  la temperatura assoluta in kelvin (K). La legge di Charles può essere rappresentata graficamente da una semiretta (v. fig. 8.2). A tale espressione si è giunti osservando che, a pressione costante, il volume  $V$  di un gas, per ogni aumento (o diminuzione) 1 grado centigrado (1 °C) di temperatura ( $t$ ) subisce un aumento (o una diminuzione) pari a  $1/273$  del volume  $V_0$  misurato a 0 °C:

$$V = V_0 + V_0 \frac{1}{273} t = V_0 \left( 1 + \frac{1}{273} t \right) = V_0 \left( \frac{273 + t}{273} \right)$$

dove  $t$  è la temperatura in gradi centigradi. Poiché:

$$273 + t \text{ (}^\circ\text{C)} = T \text{ (K)}$$

e poiché  $V_0/273$  per una data massa di gas è una costante ne risulta:

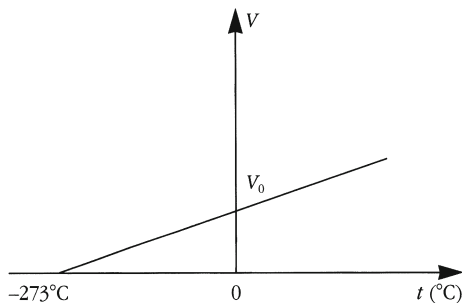
$$\frac{V}{T} = \text{costante}$$

Indicando con 1 la situazione iniziale e con 2 quella finale, si ha:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Noti tre di questi valori, si può ricavare il quarto.

**Figura 8.2**  
RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DELLA LEGGE DI CHARLES



La semiretta ha origine nel punto  $t = -273 \text{ }^\circ\text{C} = 0 \text{ K}$ .

La seconda legge di Gay-Lussac, o legge isocora

La **seconda legge di Gay-Lussac**, o **legge isocora**, stabilisce la relazione tra la pressione e la temperatura: *a volume costante, la pressione di una data massa di gas è direttamente proporzio-*

nale alla sua temperatura assoluta. L'espressione matematica della seconda legge di Gay-Lussac, a volume ( $V$ ) costante, è:

$$\frac{P}{T} = \text{costante}$$

in cui  $P$  rappresenta la pressione e  $T$  la temperatura assoluta in kelvin (K). La seconda legge di Gay-Lussac può essere rappresentata graficamente da una semiretta (v. fig. 8.3). A tale espressione si è giunti osservando che, a un dato volume, la pressione  $P$  di un gas aumenta (o diminuisce) di  $1/273$  del suo valore  $P_0$  (misurato a  $0^\circ\text{C}$ ) per ogni aumento (o diminuzione) di  $1^\circ\text{C}$ :

$$P = P_0 + P_0 \frac{1}{273} t = P_0 \left( \frac{273 + t}{273} \right)$$

da cui:

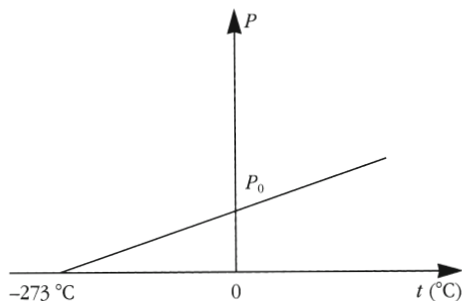
$$\frac{P}{T} = \text{costante}$$

Passando da una condizione iniziale 1 a una finale 2 si ha:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

**Figura 8.3**

**RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DELLA SECONDA LEGGE DI GAY-LUSSAC**



Le tre leggi dei gas prima viste possono essere opportunamente combinate secondo la relazione:

$$\left( \frac{PV}{T} = \text{costante} \right)$$

Quindi, per una data massa di gas che passa dalla condizione iniziale 1 alla condizione finale 2, si può scrivere:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{T_2}$$

È utile a questo punto richiamare il concetto di volume molare che discende dalla legge di Avogadro (v. cap. 2): *una* Volume molare



*mole di gas in condizioni standard o c.s. (273 K o 0 °C e 1 atm), dette anche condizioni normali, occupa 22,414 l.*

Se ora ci poniamo in c.s. ( $P_0 = 1 \text{ atm}$ ,  $T_0 = 273 \text{ K}$  e  $V_0 = 22,414 \text{ l}$ ), per una mole di gas potremo scrivere:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = R \text{ (costante)} = \frac{1 \cdot 22,414}{273,15} = 0,0821 \text{ atm} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La costante universale dei gas  $R$

$R$  è definita **costante universale dei gas** (in unità del Sistema Internazionale,  $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Per una mole vale pertanto  $PV = RT$  e per  $n$  moli si avrà:

$$PV = nRT \quad (1)$$

L'equazione di stato dei gas ideali

che è l'**equazione di stato dei gas ideali**, valida con buona approssimazione anche per i gas reali alle condizioni ambientali di temperatura e pressione; in condizioni differenti si applica una forma modificata di equazione di stato detta equazione di van der Waals (v. par. 8.3).

Esprimendo il numero di moli  $n$  come rapporto tra la massa  $m$  del gas (in grammi) e la sua massa molare  $M$ :

$$n = m/M$$

e sostituendo nell'equazione di stato:

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad (2)$$

è possibile il calcolo di  $m$  o di  $M$  per un certo gas, note le altre variabili.

La densità assoluta

Inoltre, l'equazione di stato nella forma (2) permette anche il calcolo della **densità assoluta,  $d$ , di un gas**, di massa molare  $M$ , data dal rapporto tra la massa e il volume:

$$d = \frac{m}{V}$$

Infatti:

$$d = \frac{MP}{RT}$$

La densità relativa

La **densità relativa,  $d_{\text{rel}}$ , di un gas** di massa molare  $M_1$  rispetto a un altro gas di massa molare  $M_2$ , nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, è data da:

$$d_{\text{rel}} = \frac{d_1}{d_2} = \frac{M_1}{M_2}$$

dove  $d_1$  e  $d_2$  sono le densità assolute dei gas. La densità relativa è indipendente dai valori di pressione e temperatura a cui si opera.

La **legge di Dalton**, o **legge delle pressioni parziali** (1807), si riferisce a una miscela di gas: *la pressione totale  $P_{\text{tot}}$  di una miscela gassosa è data dalla somma delle pressioni parziali di ciascun componente della miscela*. L'espressione matematica della legge di Dalton è:

Legge di Dalton, o delle pressioni parziali di una miscela gassosa

$$P_{\text{tot}} = P_1 + P_2 + \dots P_i$$

dove  $P_1, P_2, \dots, P_i$  sono le espressioni parziali dei singoli componenti la miscela.

La **pressione parziale di un componente** è la pressione che quel gas eserciterebbe se fosse presente da solo nel volume occupato dalla miscela.

Dall'equazione di stato dei gas risulta:

$$P_{\text{tot}} = n \frac{RT}{V}$$

dove  $n = n_1 + n_2 + \dots n_i$ , è il numero totale di moli presenti nella miscela. Inoltre, la pressione parziale di ciascun componente è data da:

$$P_i = n_i \frac{RT}{V}$$

Di conseguenza, la pressione parziale  $P_i$  di un componente  $i$  si può ricavare dall'espressione:

$$P_i = \frac{n_i}{n} P_{\text{tot}}$$

dove  $\frac{n_i}{n}$

(frazione molare del componente  $i$ ) è il rapporto tra il numero di moli  $n_i$  della specie  $i$  e il numero di moli totale  $n$  della miscela gassosa.

• La **legge di Graham** (1846) descrive l'effusione dei gas: *nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, i gas effondono (fluiscono attraverso fori piccolissimi) a velocità inversamente proporzionali alla radice quadrata delle loro masse molari*. L'espressione matematica della legge di Graham è

La legge di Graham

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

dove  $v_1$  e  $v_2$  sono le velocità di effusione di due gas 1 e 2 e  $M_1$  e  $M_2$  le loro masse molari.

## 8.3 Gas reali

Il volume libero entro cui si muovono le molecole di un gas reale è pari al volume  $V$  del recipiente diminuito del

L'equazione di van der Waals

volume proprio della molecole,  $b$  (covolume), mentre le forze di attrazione tra le molecole creano una pressione interna che diminuisce la pressione esercitata dal gas sulle pareti cioè quella misurata sperimentalmente. Per tener conto di tali fattori (che divengono determinanti alle alte pressioni e alle basse temperature), per i gas reali si usa l'**equazione di stato modificata di van der Waals**, che per una mole di gas è:

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

dove  $a$  e  $b$  sono costanti determinate sperimentalmente che variano da un gas all'altro.

La liquefazione dei gas reali

A determinate condizioni di temperatura e pressione l'attrazione tra le particelle di un gas diventa sufficientemente forte da tenerle unite nella fase liquida: il gas subisce, cioè, un **processo di liquefazione**. Ciò **può avvenire aumentando la pressione** (che provoca un avvicinamento delle particelle di gas) o **diminuendo la temperatura** (le particelle si muovono meno rapidamente e sono maggiormente soggette alle forze di attrazione).

È stato scoperto sperimentalmente (1870) che per ogni gas esiste una temperatura detta **temperatura critica** al di sopra della quale, per quanto si aumenti la pressione, è impossibile liquefare il gas. La pressione richiesta per fare liquefare un gas alla temperatura critica è detta **pressione critica**. Al di sopra della temperatura critica un aeriforme è un gas, al di sotto è un vapore.

## 8.4 Esempi di applicazione delle leggi dei gas

Esempio 1

1. Una massa di gas contenuta in un recipiente di 5 l, alla pressione di 3 atm, viene trasferita a temperatura costante in un recipiente di 15 l. Quale pressione il gas assume?

$$\begin{array}{lll} P_1 = 3 \text{ atm} & P_2 = ? & t = \text{costante} \\ V_1 = 5 \text{ l} & V_2 = 15 \text{ l} & \end{array}$$

Si applica l'equazione di Boyle  $P_1 V_1 = P_2 V_2$

$$P_2 = \frac{3 \text{ atm} \cdot 5 \text{ l}}{15 \text{ l}} = 1 \text{ atm}$$

Esempio 2

2. Calcolare il volume assunto a 70 °C da una massa di azoto che a 20 °C occupa un volume di 800 dm<sup>3</sup> se viene riscaldata a pressione costante.

$$\begin{array}{l} t_1 = 20 \text{ °C} = 293 \text{ K} \quad t_2 = 70 \text{ °C} = 343 \text{ K} \text{ a pressione costante} \\ V_1 = 800 \text{ dm}^3 \quad V_2 = ? \end{array}$$

Si applica la legge di Charles:

$$V_2 = \frac{V_1}{T_1} T_2 = \frac{800 \text{ dm}^3}{293 \text{ K}} \cdot 343 \text{ K} = 936,5 \text{ dm}^3$$

3. Qual è la massa  $m$  (in grammi) di 20 l di idrogeno alla pressione di 750 mmHg e alla temperatura di 25 °C, supponendo ideale il comportamento del gas? Esempio 3

$$P = 750 \text{ mmHg} = \frac{750}{760} \text{ atm} = 0,987 \text{ atm}$$

$$V = 20 \text{ l}$$

$$T = (273 + 25) \text{ K} = 298 \text{ K}$$

$$M_{\text{H}_2} = 2,016 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Si applica l'equazione di stato

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad m = \frac{PV}{RT} M$$

$$m = \frac{0,987 \text{ atm} \cdot 20 \text{ l} \cdot 2,016 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,0821 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}} = 1,627 \text{ g}$$

4. Una miscela formata da 1,2 moli di azoto e 2,3 moli di diossido di carbonio è contenuta in un recipiente di 60 l alla temperatura di 18 °C. Qual è la pressione totale del sistema e quali sono le pressioni parziali dei due gas? Esempio 4

$$n \text{ moli di } \text{N}_2 = 1,2$$

$$T = (273 + 18) \text{ K} = 291 \text{ K}$$

$$n \text{ moli di } \text{CO}_2 = 2,3$$

$$P_{\text{tot}} = ?$$

$$n_{\text{tot}} = 1,2 + 2,3 = 3,5$$

$$P_{\text{N}_2} = ?$$

$$V = 60 \text{ l}$$

$$P_{\text{CO}_2} = ?$$

Si calcola  $P_{\text{tot}}$  applicando l'equazione di stato

$$P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}}}{V} RT = \frac{3,5 \text{ mol}}{60 \text{ l}} \cdot 0,0821 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 291 \text{ K}$$

$$P_{\text{tot}} = 1,39 \text{ atm}$$

Poi si applica la legge di Dalton

$$P_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} P_{\text{tot}}$$

$$P_{\text{N}_2} = \frac{1,2 \text{ mol}}{3,5 \text{ mol}} \cdot 1,39 \text{ atm} = 0,477 \text{ atm}$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{2,3 \text{ mol}}{3,5 \text{ mol}} \cdot 1,39 \text{ atm} = 0,913 \text{ atm}$$

## 8.5 La teoria cinetica

La **teoria cinetica**, elaborata verso la metà dell'800 dai fisici C. Maxwell (1831-1879), L. Boltzmann (1844-1906), R. Clausius

(1822-1888) e altri, interpreta le leggi sul comportamento dei gas formulate sulla base di osservazioni sperimentali.

Essa parte dal presupposto che il comportamento dei sistemi gassosi, formati da particelle in continuo movimento, poteva essere spiegato applicando alle particelle le *leggi del moto della meccanica classica*. Ma, poiché il numero delle particelle che formano una massa anche molto piccola di gas è enorme, era impossibile descrivere le caratteristiche di comportamento di ognuna di esse. Si doveva quindi ricorrere a un *metodo statistico* per descrivere i risultati, che andavano espressi come valori medi: *velocità media* ( $\bar{v}$ ), *energia cinetica media* ( $\bar{E}_c$ ) ecc. (questi valori medi sono vicini ai valori più probabili tra una gamma di valori possibili).

Secondo la teoria cinetica il prodotto  $PV$  della pressione per il volume è proporzionale all'energia cinetica media  $\bar{E}_c = 1/2 m \bar{v}^2$  delle particelle. Poiché  $PV$  è proporzionale alla temperatura assoluta  $T$  ( $PV = RT$ ) ne risulta che **la temperatura assoluta è direttamente proporzionale all'energia cinetica media  $\bar{E}_c$  delle particelle** (v. cap. 1). Ciò vuol dire che all'aumentare della temperatura aumenta la velocità media  $\bar{v}$  delle particelle, dato che la massa  $m$  non può cambiare.

### ■ Le leggi dei gas in base alla teoria cinetica

Legge di Boyle

**Legge di Boyle.** *A temperatura costante, l'energia cinetica media è costante: se il volume aumenta le particelle si diradano, il numero di urti nell'unità di tempo sull'unità di superficie del recipiente diminuisce, cioè diminuisce la pressione. Viceversa se aumenta la pressione, aumenta il numero di urti nell'unità di tempo sull'unità di superficie, cioè diminuisce il volume.*

Legge di Charles

**Legge di Charles.** *A pressione costante, l'aumento della temperatura determina un aumento dell'energia cinetica media: perché rimanga costante il numero di urti sull'unità di superficie e nell'unità di tempo, deve aumentare il volume.*

Seconda legge di Gay-Lussac

**Seconda legge di Gay-Lussac.** *A volume costante, un aumento di temperatura determina un aumento dell'energia cinetica media delle particelle e quindi un aumento della forza e del numero dei loro urti sull'unità di superficie e nell'unità di tempo: quindi, la pressione del gas aumenta.*

## GLOSSARIO

**Gas ideale.** Modello ideale di gas definito dalla teoria cinetica: particelle puntiformi, assenza di interazioni, urti elastici.

**Gas reale.** Si discosta dalle leggi dei gas ideali a causa del covolume e delle attrazioni intermolecolari.

**Temperatura critica.** Tipica di ciascun gas, è la temperatura al di sopra della quale un aeriforme non può essere liquefatto (gas). Al di sotto di tale temperatura gli aeriformi sono vapori.

## Test di verifica

**1** Un gas viene compresso a temperatura costante in modo da portare la pressione da 1064 mmHg a 5 atm. Se il volume finale è 2 l, qual era il volume iniziale?

.....

**2** Un gas contenuto in una bombola alla pressione di 3 atm e alla temperatura di 20 °C viene raffreddato a -3 °C. Quale sarà la nuova pressione del gas?

.....

**3** Un gas viene fatto espandere a pressione costante da 5 l a 10 l. Se la temperatura iniziale era di 0°C, quale sarà quella finale?

.....

**4** Calcolare il volume occupato da 5 g di idrogeno alla pressione di 750 mm Hg e alla temperatura di 20°C.

.....

**5** Qual è la massa di 50 l di metano ( $\text{CH}_4$ ) alla pressione di 1,3 atm e alla temperatura di 25°C?

.....

**6** A quante moli corrisponde una massa di gas che occupa il volume di 100 l alla pressione di 2 atm e alla temperatura di 30°C?

.....

**7** Quali sono le pressioni parziali dei componenti di un miscuglio gassoso formato da 1,2 mol di metano, 2 mol di anidride carbonica e 3,3 mol di azoto, se il volume occupato dalla miscela a 18 °C è 50 l?

.....

**8** Calcolare la densità assoluta dell'ossigeno ( $\text{O}_2$ ) a c.s.

.....

**9** Qual è la massa molare di un gas, sapendo che la sua densità rispetto all'idrogeno è 16?

.....

## RISPOSTE

1. 7,14 l; 2. 2,76 atm; 3. 2,73 °C; 4. 60,46 l; 5. 42,61 g; 6. 8,04 mol; 7.  $P_{\text{tot}} = 3,106$  atm,  $P_{\text{CH}_4} = 0,573$  atm,  $P_{\text{CO}_2} = 0,956$  atm,  $P_{\text{N}_2} = 1,577$  atm; 8. 1,43 g/dm<sup>3</sup>; 9. 32 g/mol.

# 9 Lo stato liquido

I **liquidi** per molti aspetti presentano proprietà intermedie tra quelle dei gas e quelle dei solidi. Come i gas, **non hanno una forma propria** e possiedono particelle in movimento continuo disordinato, anche se dotate di energia cinetica inferiore a quella delle particelle gassose. In analogia ai solidi **possiedono un volume proprio e sono** pressoché **incomprimibili**. Proprietà caratteristiche dello stato liquido sono la **viscosità**, la **tensione superficiale** e soprattutto la **tensione di vapore**, che rappresenta la tendenza di un liquido a passare allo stato di vapore (evaporazione) in un sistema chiuso (in queste condizioni si stabilisce un equilibrio di fase liquido-vapore).

## 9.1 Caratteristiche generali dei liquidi

Nello stato liquido le particelle possono muoversi scorrendo liberamente le une sulle altre, ma **la loro energia cinetica media è inferiore a quella dei gas** e in ogni caso insufficiente a vincere le **intense forze attrattive reciproche**, che impediscono alla maggior parte delle particelle di allontanarsi dalla massa liquida. I liquidi, pertanto:

- hanno **volume proprio**, ma **non forma propria**;
- sono **assai poco comprimibili**, anche se sottoposti a pressioni elevate;
- presentano una **densità assai maggiore dei gas** (a parità di temperatura e pressione);
- diffondono l'uno nell'altro (ossia si mescolano reciprocamente) più lentamente dei gas (le particelle sono rallentate dai più frequenti urti con le particelle vicine).

Le tre più importanti proprietà dello stato liquido sono: la **viscosità**, la **tensione superficiale** e la **tensione di vapore**.

La viscosità

La **viscosità** è una grandezza fisica che **misura l'attrito interno di un liquido**, cioè la resistenza allo scorrimento, ed è **dovuta alle interazioni molecolari** (forze di van der Waals e legami a idrogeno). La viscosità diminuisce al crescere della temperatura (all'aumentare della temperatura, aumenta l'energia cinetica delle particelle e quindi diminuisce la loro coesione).

Liquidi molto viscosi sono, per esempio, gli oli lubrificanti, la glicerina, alcune resine; liquidi poco viscosi sono l'acetone, l'etere, il benzene.

La tensione superficiale

La **tensione superficiale** è una grandezza fisica che **misura la forza di coesione che agisce sulle particelle alla superficie di un liquido** e che tende a fare assumere alla **superficie una forma curva** (gocce isolate di liquido ten-

dono ad assumere una forma sferica). La tensione superficiale è dovuta al fatto che, mentre sulle particelle interne al liquido le forze esercitate dalle altre particelle sono simmetriche in tutte le direzioni e quindi la loro risultante è nulla, **sulle particelle dello strato superficiale agiscono forze laterali e forze dirette verso l'interno del liquido**, per cui la risultante è una forza non nulla diretta verso l'interno, che tende a mantenere "raccolto" il liquido. Ne consegue che l'intera superficie del liquido è "richiamata" verso l'interno, comportandosi così come una membrana elastica. **La tensione superficiale di un liquido diminuisce con l'aumentare della temperatura**. Inoltre viene diminuita dalla presenza nel liquido di particolari sostanze organiche, dette **tensioattivi**, impiegate, per esempio, nei detersivi (aumentano in pratica la superficie di contatto tra l'acqua e la fibra dei tessuti da pulire). La tensione superficiale è responsabile del fenomeno della **capillarità** (v. riquadro 1).

I tensioattivi

La **tendenza a evaporare**, cioè *a passare allo stato di vapore*, a qualunque temperatura, è una delle caratteristiche fondamentali dei liquidi, **ed è misurata** (in un sistema chiuso) dalla grandezza detta **tensione di vapore**, trattata nel paragrafo 9.2.

La tensione di vapore

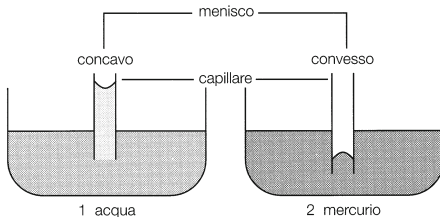
### 1. La capillarità

Il fenomeno della **capillarità**, connesso alla tensione superficiale, consiste nel fatto che se si immerge in un liquido l'estremità di un capillare (tubo di vetro di diametro molto piccolo), il liquido stesso (vedi figura) tenderà a disporsi nel capillare a un livello più alto (1) o più basso (2) rispetto al livello del liquido esterno; inoltre, la superficie libera del liquido all'interno del capillare non è piana, ma tende ad assumere una forma curva (*menisco*), rispettivamente concava nel caso (1) o convessa nel caso (2).

Nel primo caso, tipico dell'*acqua*, il liquido "bagna" la superficie di vetro poiché le forze di adesione tra liquido e vetro sono maggiori delle forze di coesione alla superficie del liquido (che determinano la tensione superficiale).

Nel secondo caso, tipico del *mercurio*, il liquido "non bagna" il vetro, cioè le forze di coesione prevalgono su quelle di adesione.

In natura la capillarità assume particolare importanza nella salita della linfa lungo i fusti delle piante e nella circolazione periferica del sangue.



Il diverso comportamento dell'acqua e del mercurio in presenza di un capillare



## 9.2 Evaporazione, equilibrio liquido-vapore, tensione di vapore

L'evaporazione è il passaggio allo stato di vapore delle particelle di un liquido

L'**evaporazione** è il fenomeno per cui alcune particelle di liquido provviste di energia cinetica più elevata delle altre, e quindi dotate di maggiore velocità, raggiungono la superficie e, se hanno ancora energia sufficiente a vincere le forze attrattive esercitate su di esse dalle altre molecole, **passano allo stato di vapore**. Il fenomeno si verifica a tutte le temperature e in maniera tanto più considerevole quanto più la temperatura è elevata.

Se il liquido non è soggetto a riscaldamento l'evaporazione, sottraendo al liquido le particelle più ricche di energia, ne abbassa l'energia cinetica media e quindi il *liquido si raffredda* (per esempio, l'evaporazione del sudore emesso dal corpo umano quando fa caldo, assorbendo calore consente di mantenere costante la temperatura corporea).

Quando l'evaporazione avviene in un sistema aperto (per esempio, in un recipiente senza coperchio o in una poz-zanghera) le particelle che evaporano si disperdono nell'atmosfera e il volume del liquido diminuisce gradualmente fino a scomparire. Le cose sono differenti in un sistema chiuso.

### ■ Equilibrio liquido-vapore e tensione di vapore

In un sistema chiuso (per esempio, un contenitore munito di coperchio) le particelle di vapore non possono diffondere nell'aria, cosicché la pressione che esse esercitano sulle pareti del recipiente e sul liquido stesso aumenta, finché si stabilisce un **equilibrio dinamico tra il numero di particelle che nell'unità di tempo passano allo stato di vapore e il numero di particelle di vapore che nell'unità di tempo collidono con la superficie del liquido, perdono energia e ritornano nel liquido (condensazione)** a causa delle forze attrattive delle molecole del liquido. Questo stato del sistema è un equilibrio di fase di tipo fisico perché la concentrazione del vapore (numero di molecole per unità di volume) rimane costante; è inoltre un equilibrio dinamico (e perciò detto **equilibrio mobile**) perché le molecole continuano a evaporare e a condensare, ma con uguale velocità (v. riquadro 2). *La pressione del vapore in equilibrio con il suo liquido (vapore saturo)* è detta **tensione di vapore** e a ogni temperatura ha un valore definito e diverso da sostanza a sostanza (v. riquadro 3).

Operando in un recipiente aperto, soggetto quindi alla pressione atmosferica, se riscaldiamo un liquido, aumenta man mano la sua tensione di vapore: quando questa uguaglia la pressione atmosferica (pari a 760 mmHg in c.n.) il liquido

In un recipiente chiuso si stabilisce un equilibrio dinamico tra il liquido e il suo vapore (vapore saturo)

La tensione di vapore

bolle. L'ebollizione è *il passaggio tumultuoso di un liquido a vapore che interessa tutta la massa del liquido*. La temperatura alla quale ciò avviene è detta **punto di ebollizione** (nel caso dell'acqua esso è di 100 °C alla pressione di 1 atm) ed è **caratteristica per ogni liquido puro a una data pressione**. All'ebollizione si formano all'interno del liquido bolle di vapore che salgono velocemente alla superficie dove si rompono. La somministrazione di calore a un liquido che si trovi al suo punto di ebollizione non si evidenzia in un ulteriore aumento della sua temperatura, ma fornisce al liquido l'energia necessaria per la sua trasformazione in vapore. *Il punto di ebollizione di un liquido varia al variare della pressione esterna* presente alla superficie del liquido stesso (aumenta all'aumentare della pressione e diminuisce al diminuire di essa).

L'ebollizione

## 2. Il principio dell'equilibrio mobile

Gli effetti provocati dall'alterazione delle condizioni di equilibrio di un sistema sono descritti dal **principio dell'equilibrio mobile (o principio di Le Châtelier-Brown)**: *se si varia uno dei fattori che regolano l'equilibrio di un sistema, questo reagisce spostandosi nella direzione che tende ad annullare tale variazione e a ripristinare l'equilibrio del sistema*.

Tale principio è valido in modo generale per tutti gli equilibri sia chimici che fisici. Nel caso di un equilibrio di fase liquido-vapore si ha che: un sistema liquido-vapore all'equilibrio reagisce a un aumento di temperatura con l'evaporazione di una parte del liquido; aumenta in tal modo la pressione del vapore, finché viene raggiunto il suo valore di equilibrio alla nuova temperatura.

## 3. Fattori da cui dipende la tensione di vapore

La tensione di vapore di un liquido dipende essenzialmente da due fattori: la sua massa molecolare e le forze intermolecolari che determinano la coesione del liquido stesso.

A parità di temperatura, infatti, le molecole aventi massa molecolare maggiore, e quindi più pesanti, si muovono più lentamente delle molecole più leggere; esse quindi hanno una tendenza minore a staccarsi dalla superficie del liquido e a passare allo stato di vapore. D'altra parte, liquidi caratterizzati da forze intermolecolari molto elevate, per passare allo stato di vapore, richiedono una notevole quantità di energia (la loro tensione di vapore quindi è molto bassa).

Un esempio interessante è rappresentato dall'acqua la quale, pur avendo una massa molecolare relativa pari a 18, quindi più piccola, per esempio, di quella (78) del benzene, ha una tensione di vapore molto più bassa. Ciò è dovuto al fatto che le forze intermolecolari connesse ai legami a idrogeno presenti nell'acqua (v. cap 5) sono molto intense.

TENSIONE DI VAPORE

| temperatura (°C) | acqua      | etanolo   | benzene    |
|------------------|------------|-----------|------------|
| 0                | 4,6 mmHg   | 12,2 mmHg | 27,0 mmHg  |
| 25               | 23,8 mmHg  | 59,0 mmHg | 94,0 mmHg  |
| 50               | 92,5 mmHg  | 222 mmHg  | 271,0 mmHg |
| 100              | 760,0 mmHg | 1693 mmHg | 1360 mmHg  |

Nella tabella 9.1 sono riportati i punti di ebollizione dell'acqua a differenti valori della pressione atmosferica. Poiché la pressione atmosferica diminuisce con l'altitudine, in montagna i liquidi hanno punti di ebollizione inferiori rispetto al livello del mare: per esempio, a 3500 metri di altezza, l'acqua bolle a circa 92 °C.

| <b>Tabella 9.1</b><br><b>PUNTO DI EBOLLIZIONE DELL'ACQUA A VARIE PRESSIONI</b> |                         |
|--|-------------------------|
| <i>punto di ebollizione (°C)</i>   | <i>pressione (mmHg)</i> |
| 80   | 355                     |
| 85   | 434                     |
| 90   | 526                     |
| 95   | 634                     |
| 98   | 707                     |
| 100  | 760                     |
| 102  | 816                     |
| 104  | 875                     |
| 106  | 938                     |
| 110  | 1075                    |

Calore latente di  
vaporizzazione

Si definisce **calore latente di vaporizzazione** l'*energia richiesta per la trasformazione in vapore di una massa unitaria di liquido*. La sua entità è uguale a quella liberata da una massa unitaria di vapore che si condensa allo stato liquido, detta **calore latente di condensazione**.

### 9.3 I cristalli liquidi

Sono dette **cristalli liquidi** certe sostanze che, pur presentando alcune caratteristiche dello stato liquido, come per esempio la fluidità, *esibiscono una disposizione ordinata delle loro molecole, simile a quella che si osserva nei solidi cristallini*. I più comuni cristalli liquidi sono quelli che manifestano questa loro proprietà in un certo intervallo di temperatura (**sostanze termotropiche**) e che, a seconda della loro struttura, si dividono in alcuni tipi dalle interessanti applicazioni pratiche.

#### ■ Tipi di cristalli liquidi

I cristalli liquidi termotropici si suddividono in **tre tipi: smettici, nematici e colesterici**, che si differenziano per la diversa orientazione delle molecole. Nella struttura smettica le molecole sono disposte a strati paralleli che possono

slittare l'uno sull'altro; nella struttura nematica le molecole, a forma allungata, sono disposte parallelamente le une alle altre e possono ruotare intorno a un asse, muoversi lateralmente e dall'alto in basso; nella struttura colesterica le molecole sono disposte a strati come in quella smettica, ma in ogni strato hanno disposizione parallela, come nella struttura nematica. I cristalli liquidi hanno particolari proprietà, alla base di interessanti applicazioni pratiche.

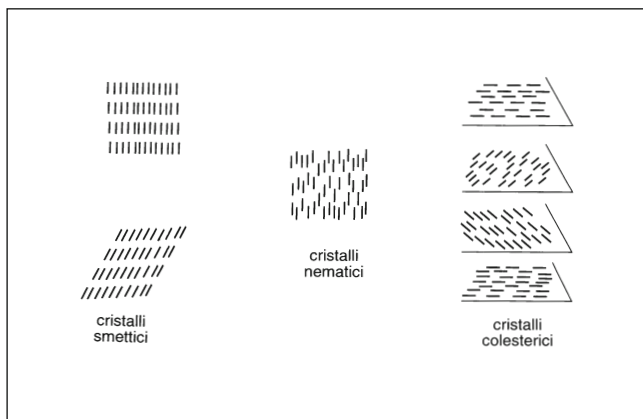
I cristalli liquidi nematici, che sono limpidi, se sottoposti a un campo elettrico perdono la trasparenza e diffondono la luce. Per questo trovano impiego nella realizzazione di dispositivi di visualizzazione di immagini: i display degli orologi digitali a cristalli liquidi sono costituiti da uno strato sottile di cristalli nematici, in cui determinate zone, di volta in volta orientate da contatti elettrici, diffondono o meno la luce, consentendo la visualizzazione del numero.

I cristalli liquidi colesterici (così detti perché includono derivati del colesterolo) possiedono la capacità di orientarsi diversamente, cambiando di colore al variare della temperatura: perciò con essi si possono realizzare particolari termometri costituiti da pellicole che, appoggiate su una parte del corpo, ne rilevano le zone più calde, assumendo colori diversi in corrispondenza di esse.

Applicazioni dei  
cristalli liquidi  
nematici

Applicazioni dei  
cristalli liquidi  
colesterici

**Figura 9.1**  
SCHEMA DELLA DISPOSIZIONE DELLE MOLECOLE  
NEI CRISTALLI LIQUIDI



## GLOSSARIO

**Proprietà generali dei liquidi.** Volume proprio, forma del recipiente che li contiene. Incomprimibilità, diffusione lenta.

**Viscosità.** Misura dell'attrito interno di un liquido.

**Tensione superficiale.** Tendenza alla contrazione delle superfici liquide.

**Evaporazione.** Trasformazione liquido-vapore di alcune molecole della superficie liquida che si verifica a tutte le temperature.

**Tensione di vapore.** Pressione del vapore in equilibrio con il suo liquido a una data temperatura.

**Vapore saturo.** Vapore in equilibrio con il suo liquido.

**Condensazione.** Trasformazione vapore-liquido.

**Equilibrio dinamico.** Si verifica quando le velocità di due trasformazioni opposte si eguagliano.

**Ebollizione.** Trasformazione liquido-vapore di tutta una massa liquida. Si verifica per ogni sostanza a temperatura determinata per ogni valore della pressione.

## Test di verifica

**1** Perché i liquidi sono quasi incomprimibili e perché diffondono più lentamente dei gas?

.....

**2** Perché la tensione superficiale è un fenomeno che dipende dalle molecole che stanno in superficie?

.....

**3** Perché l'evaporazione raffredda il liquido?

.....

**4** Perché un vapore è saturo soltanto quando il sistema liquido-vapore è in equilibrio?

.....

**5** Perché somministrando calore a un liquido in ebollizione la sua temperatura non aumenta?

.....

**6** La tensione di vapore di un liquido:

- ☐ a) dipende dalla pressione esterna
- ☐ b) è la pressione del vapore in equilibrio con il suo liquido a una data temperatura
- ☐ c) è la pressione del vapore in equilibrio con il suo liquido a qualsiasi temperatura
- ☐ d) è misurabile in un recipiente aperto

**7** Applicare il principio di Le Châtelier-Brown per dimostrare che la diminuzione di temperatura di un sistema liquido-vapore all'equilibrio abbassa la tensione di vapore del liquido.

.....

**8** A quali condizioni l'acqua può bollire a temperature diverse da 100°C?

.....

**9** Perché sulla parte interna di un coperchio posto su una pentola d'acqua calda si formano goccioline d'acqua?

.....

## RISPOSTE

1., 2. vedi paragrafo 9.1.; 3., 4., vedi paragrafo 9.2.; 5. vedi paragrafo 9.2.; 6. b; 7. vedi riquadro 2.; 8., 9. vedi paragrafo 9.2.

# 10 Lo stato solido

Nei **solidi le forze attrattive** tra le particelle costituenti **sono nettamente prevalenti** rispetto alla loro energia cinetica. Come conseguenza i solidi possiedono una **forma** e un **volume propri**, sono incompressibili e, soprattutto, sono caratterizzati da una **struttura cristallina**, cioè si presentano come cristalli aventi una **forma geometrica caratteristica** che è il riflesso di una disposizione spaziale ordinata delle particelle costituenti (atomi, ioni o molecole). I solidi che non possiedono struttura cristallina sono detti amorfi. I solidi cristallini sono classificati in **sistemi** e **gruppi** in base a parametri chiamati **costanti cristallografiche** e agli **elementi di simmetria** (centro, assi, piani di simmetria).

## 10.1 Proprietà generali dei solidi

Nello stato solido le **forze attrattive tra le particelle** (atomi, ioni o molecole) **sono molto intense, consistendo in legami chimici veri e propri** (solidi ionici, covalenti e metallici) **o in legami intermolecolari** (di van der Waals o a idrogeno) relativamente **forti** (solidi molecolari). Queste forze attrattive impediscono alle particelle di spostarsi reciprocamente e consentono a esse solo piccole oscillazioni (moti vibrazionali): in altre parole, **l'energia cinetica delle particelle nello stato solido è di modesta entità**.

I solidi, pertanto, **hanno forma e volume propri** e sono **incompressibili**. Inoltre, si presentano in genere come **cristalli**, cioè come **corpi a struttura geometrica, che riflette la distribuzione spaziale ordinata delle particelle costituenti**. I solidi che non possiedono struttura cristallina sono detti **amorfi**, (v. riquadro 1). Nella tabella 10.1 le sostanze cristalline sono classificate in base alle forze che tengono uniti i loro costituenti chimici. La maggior parte delle sostanze esistenti in natura si trova, a temperatura ordinaria, allo stato solido cristallino.

Se si somministra calore a un solido **l'energia cinetica delle particelle aumenta** finché, **a una temperatura fissa** (per i solidi cristallini), detta **punto di fusione**, **acquista un valore sufficiente** a vincere le forze attrattive tra le particelle e **a trasformare il solido in liquido**. La quantità di calore che serve a trasformare una massa unitaria di solido in liquido a temperatura costante si definisce **calore latente di fusione**. Essa è la stessa di quella che il sistema libera (**calore di solidificazione**) nella trasformazione opposta (**solidificazione**) di una massa unitaria di liquido in solido. Alcune sostanze, dotate di elevata tensione di vapore, passano a temperatura ambiente dallo stato solido direttamente

Nei solidi le forze attrattive tra le particelle prevalgono sulla loro energia cinetica

Solidi cristallini e solidi amorfi

La fusione

Il calore latente di fusione corrisponde al calore di solidificazione

- 1. I solidi amorfi** Una **minoranza di sostanze solide**, i solidi amorfi, presenta una **struttura disordinata**, analoga a quella dei liquidi (sono anche definiti liquidi ad altissima viscosità). Poiché i *vetri* sono la classe più nota di questi solidi, questo stato della materia vien chiamato *stato vetroso*. I vetri per riscaldamento prima rammoliscono e poi passano gradatamente allo stato liquido senza manifestare una temperatura di fusione ben definita. Oltre al vetro, le sostanze amorphe includono la gomma e molte materie plastiche.

**Tabella 10.1**  
**TIPI DI SOLIDI CRISTALLINI**

|   | <i>ionico</i>  | <i>covalente</i>                                    | <i>metallico</i>  | <i>molecolare</i>   |
|---|--|---|---|---|
| <i>unità strutturali</i>                  | ioni   | atomi   | ioni positivi circondati da un "mare" di elettroni mobili | atomi o molecole  |
| <i>tipo di legame</i>                     | legame ionico  | legame covalente                                    | legame metallico (altamente delocalizzato)                | forze intermolecolari e interatomiche (di van der Waals o a idrogeno)           |
| <i>esempi</i>                             | cloruro di sodio (NaCl)<br>fluoruro di litio (LiF)<br>solfuro di zinco (ZnS) | diamante (C)<br>carburo di silicio (SiC)<br>amianto | ferro (Fe)<br>rame (Cu)<br>argento (Ag)                   | neo (Ne)<br>acqua (H <sub>2</sub> O)<br>diossido di carbonio (CO <sub>2</sub> ) |
| <i>punto di fusione</i>                   | da elevato a molto elevato   | molto elevato                                       | variabile   | basso   |
| <i>proprietà meccaniche ed elettriche</i> | duri e fragili; isolanti allo stato solido (conduttori allo stato liquido)   | in genere isolanti                                  | di durezza variabile; malleabili; buoni conduttori        | teneri e fragili; isolanti  |

Sublimazione a quello di vapore, senza fondere (**sublimazione**), per esempio, la naftalina, lo iodio, il diossido di carbonio, CO<sub>2</sub>, di cui è noto l'uso come ghiaccio secco (la sua tensione di vapore è uguale a 1 atm alla temperatura di -78,5 °C, per cui, esposto all'aria, il CO<sub>2</sub> si trasforma in vapore mantenendo questa temperatura costante).

## 10.2 Caratteristiche dei solidi cristallini

**Formazione** I cristalli si formano (in processi detti di **cristallizzazione**) in seguito al graduale disporsi, secondo uno schema regolare e ripetitivo, di particelle (atomi, ioni, molecole) intorno a raggruppamenti ordinati di dimensioni submicroscopiche (**nuclei**). I solidi cristallini naturali, formati da un elemento o da un composto chimico, costituiscono i **minerali**. I minerali possono essere formati da cristalli isolati o, più comunemente, da **aggregati cristallini** e in tal caso **danno origine alle rocce** costituenti della crosta terrestre.

**Minerali e rocce**

## ■ Proprietà

I **cristalli** si presentano con forme geometriche caratteristiche, limitate da superfici piane (**facce**) che si intersecano tra loro lungo **spigoli**, formando angoli determinati (**angoli diedri**). La caratterizzazione di un cristallo può essere effettuata in base alla simmetria della sua forma geometrica, facendo riferimento a *elementi di simmetria* (v. par. 10.3), e all'identificazione del suo **reticolo cristallino**, (la disposizione spaziale ordinata dalle particelle costituenti) formato dalla ripetizione, nelle tre direzioni dello spazio, di un'unità strutturale detta **cella elementare** (v. par. 10.4).

Oltre alla forma geometrica, le sostanze cristalline possiedono altre proprietà peculiari, tra cui: la **sfaldabilità**, ossia la tendenza a suddividersi secondo piani preferenziali; l'**anisotropia**, fenomeno secondo cui talune proprietà vettoriali (caratterizzate, oltre che da un valore numerico, anche da una direzione; per esempio, la dilatazione termica, la coesione e certe proprietà ottiche) del cristallo si manifestano con valori diversi in direzioni spaziali diverse (si parla di **isotropia** se le proprietà sono uguali in tutte le direzioni); l'**isomorfismo**, proprietà per cui sostanze diverse cristallizzano nella stessa forma; il **polimorfismo**, la proprietà per cui una stessa sostanza può cristallizzare in forme diverse; la **fluorescenza** e la **fosforescenza**, le proprietà per cui alcune sostanze investite da radiazioni ultraviolette emettono radiazioni colorate del visibile (nel primo caso l'emissione cessa al cessare dell'irradiazione, nel secondo caso perdura, la **piroelettricità** e la **piezoelettricità**, proprietà di un solido di creare un campo elettrico se sottoposto a riscaldamento, nel primo caso, o a una pressione, nel secondo; il **peso specifico**, dato dal rapporto peso/volume; la **durezza**, cioè la resistenza che un solido oppone a lasciarsi scalfire da un altro solido, stabilita in base alla **scala di Mohs**, che va da 1 a 10 (1. talco; 2. gesso; 3. calcite; 4. fluorite; 5. apatite; 6. ortoclasio; 7. quarzo; 8. topazio; 9. corindone; 10. diamante); la **birifrangenza**, proprietà di alcuni cristalli, come, per esempio, la calcite, di sdoppiare un raggio di luce incidente in due raggi, uno ordinario e uno straordinario.

La forma geometrica dei cristalli si riferisce a elementi di simmetria

Sfaldabilità  
Anisotropia

Isomorfismo  
Polimorfismo

Fluorescenza e  
fosforescenza

Piroelettricità e  
piezoelettricità

Peso specifico  
Durezza e scala di  
Mohs

Birifrangenza

## ■ Cristalli idrati

Le sostanze cristalline combinate chimicamente con l'acqua in un rapporto definito danno luogo alla formazione di *cristalli idrati*, come, per esempio, il solfato di rame pentaidrato,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Alcuni cristalli idrati perdono acqua a temperatura ambiente (**sostanze efflorescenti**) mentre altri assorbono umidità dall'aria (**sostanze igroscopiche**) e altri ancora ne assorbono tanta da sciogliersi in essa (**sostanze deliquescenti**).



### 10.3 Gli elementi di simmetria

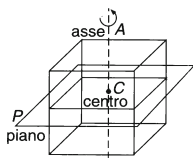
Gli elementi di simmetria di un cristallo

Il grado di simmetria

Un aspetto importante nello studio della forma geometrica dei cristalli è la caratterizzazione della **simmetria**, che si stabilisce in base a determinati elementi (centro, assi e piani di simmetria; v. fig. 10.1). Il **centro di simmetria** ( $C$ ) è un punto ideale interno al cristallo, che divide a metà tutti i segmenti che incontrano da parti opposte elementi equivalenti (facce, spigoli, vertici) del cristallo; l'**asse di simmetria** ( $A$ ) è una retta ideale attorno alla quale il cristallo, fatto ruotare di  $360^\circ$ , può assumere due o più posizioni uguali a quelle di partenza (asse di simmetria binaria  $A_2$ , ternaria  $A_3$  ecc.); il **piano di simmetria** ( $P$ ) è quello che divide il cristallo in due parti specularmente uguali.

L'insieme di questi elementi costituisce il **grado di simmetria** di un cristallo e serve per l'identificazione dei vari minerali che si presentano allo stato cristallino. Il cubo, per esempio, ha 9 piani, 13 assi e 1 centro di simmetria: il suo grado di simmetria è 23. In base alla presenza o meno di elementi di simmetria i cristalli possono essere classificati in 32 classi raggruppabili in 7 sistemi cristallini (v. par. 10.4).

**Figura 10.1**  
GLI ELEMENTI DI SIMMETRIA DI UN CRISTALLO



### 10.4 Il reticolo cristallino

Il reticolo cristallino è formato dalla ripetizione di un'unità detta cella elementare

La struttura spaziale ordinata delle particelle costituenti un cristallo può essere descritta come un insieme di punti (corrispondenti alle rispettive posizioni) distribuiti regolarmente nelle tre dimensioni, in altre parole con una rappresentazione del **reticolo cristallino**.

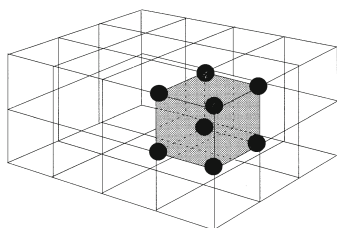
Il reticolo cristallino (v. fig. 10.2) è formato dalla ripetizione di un'unità strutturale (**cella elementare**) avente una forma geometrica semplice (per esempio, di cubo o parallelepipedo) e caratterizzata dalla lunghezza degli spigoli  $a$ ,  $b$  e  $c$  (detti **periodi**) paralleli a tre assi di riferimento  $x$ ,  $y$  e  $z$  (**assi cristallografici**) e dal valore degli angoli  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  individuati coppia a coppia dai tre spigoli (v. fig. 10.3). Le particelle che si susseguono in una direzione qualunque costi-

tuiscono un **filare**, mentre la posizione delle particelle in una cella è detta **nodo**.

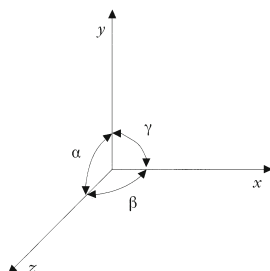
Il mineralogista francese A. Bravais (1811-63) dimostrò nel 1848 che, identificando le celle, e quindi i reticoli, in base alle costanti cristallografiche ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) nello spazio tridimensionale sono possibili soltanto 14 tipi di celle elementari, 7 fondamentali e 7 da questi derivati. Le 7 celle fondamentali individuano **7 sistemi cristallini**, ciascuno dei quali comprende le classi (32) che presentano la comunanza di uno o più elementi di simmetria (v. tab. 10.3). I sistemi a loro volta si suddividono in tre **gruppi** (monometrico, dimetrico e trimetrico) che si caratterizzano per i valori dei loro periodi ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) (v. riquadro 2).

Sistemi e gruppi cristallini

**Figura 10.2**  
RAPPRESENTAZIONE SCHEMATICA DI UN  
RETICOLO CRISTALLINO E DI UNA CELLA  
ELEMENTARE

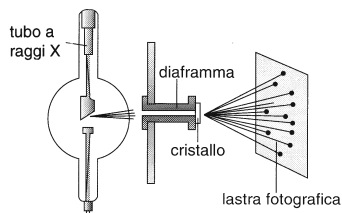


**Figura 10.3**  
ASSI E ANGOLI CRISTALLOGRAFICI



## 2. La diffrazione dei raggi X

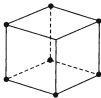
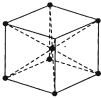
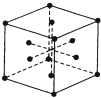
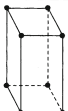
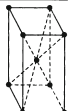

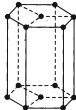
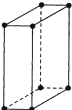
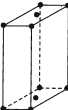
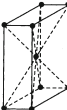
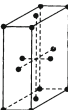
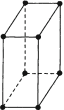

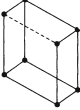
Una conferma dell'ipotesi di Bravais venne dagli studi sulla diffrazione dei raggi X svolti tra il 1912 e il 1913 dal tedesco M. von Laue (1879-1960) e dall'inglese W.H. Bragg (1862-1942). I raggi X possiedono una lunghezza d'onda poco diversa dalle dimensioni atomiche e dalle distanze tra gli atomi dei cristalli, che è di circa  $10^{-8}$  cm; di conseguenza, quando essi colpiscono un cristallo, si possono registrare su una lastra fotografica "spettri di diffrazione" caratteristici, cioè si possono ottenere fotogrammi formati da tante macchie puntiformi, la cui disposizione regolare e simmetrica corrisponde alla disposizione regolare e simmetrica degli atomi nel cristallo.



L'esperimento di M. von Laue: i raggi X prodotti dal tubo e diffratti dalla lamina cristallina formano un'immagine caratteristica sulla lastra fotografica.

**Tabella 10.3**  
**I SISTEMI CRISTALLINI**

**Tabella 10.3**  
**I SISTEMI CRISTALLINI**

| gruppo                          | sistema                    | costanti<br>cristallografiche  | reticolo  |  |   |   |
|---------------------------------|----------------------------|--|---|--|---|---|
| monometrico<br>$a = b = c$      | cubico                     | $a = b = c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                        | <br>fondamentale   | <br>a corpo centrato  | <br>a facce centrate |   |
| dimetrico<br>$a = b \neq c$     | tetragonale                | $a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                     | <br>fondamentale   | <br>a corpo centrato  |   |   |
|                                 | trigonale o<br>romboedrico | $a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$                  | <br>fondamentale   |  |   |   |
|                                 | esagonale                  | $a = b \neq c$<br>$\alpha = \beta = 90^\circ$<br>$\gamma = 120^\circ$      | <br>fondamentale   |  |   |   |
| trimetrico<br>$a \neq b \neq c$ | rombico                    | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                  | <br>fondamentale   | <br>a basi centrate   | <br>a corpo centrato | <br>a facce centrate |
|                                 | monoclino                  | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha = \gamma = 90^\circ$<br>$\beta \neq 90^\circ$ | <br>fondamentale | <br>a basi centrate |   |   |
|                                 | triclino                   | $a \neq b \neq c$<br>$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$         | <br>fondamentale |  |   |   |

Le 14 celle elementari e multiple a cui si rifanno i corpi solidi cristallini vengono raggruppate in 3 gruppi suddivisi in 7 sistemi che si differenziano in base alla lunghezza  $a$ ,  $b$ ,  $c$  dei tre spigoli fondamentali e agli angoli  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  che essi formano tra loro.

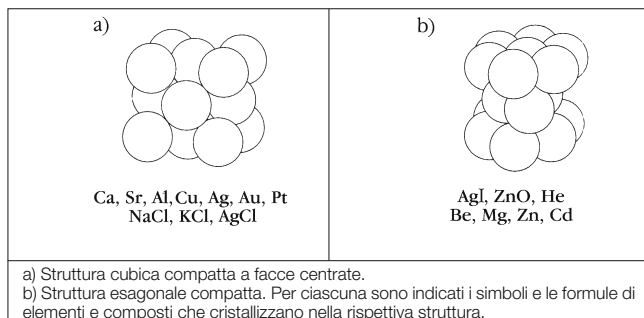
Le 14 celle elementari e multiple a cui si rifanno i corpi solidi cristallini vengono raggruppate in 3 gruppi suddivisi in 7 sistemi che si differenziano in base alla lunghezza  $a, b, c$  dei tre spigoli fondamentali e agli angoli  $\alpha, \beta, \gamma$  che essi formano tra loro.

## 10.5 Impaccamento compatto di sfere

La maggior parte dei metalli, come anche alcuni non metalli e composti quali, per esempio, i gas nobili,  $H_2$ ,  $HCl$ ,  $NaCl$ , tendono a cristallizzare in uno o più tipi di reticoli cristallini, che permettono il massimo impaccamento possibile di particelle, il quale si può rappresentare come un *impaccamento* (o *impacchettamento*) *compatto di sfere* (le sfere simulano atomi o ioni).

Le due strutture compatte sono quella cubica a facce centrate e quella esagonale (v. fig. 10.4).

**Figura 10.4**



## 10.6 Difetti dei cristalli

Quasi tutti i cristalli presentano **difetti reticolari** che possono consistere in *lacune reticolari* (mancanza di alcuni ioni o atomi rispetto al reticolo ideale) o in **difetti interstiziali** (disposizione di alcune particelle in posizioni intermedie tra quelle che dovrebbero occupare). Questi difetti conferiscono talora ai cristalli proprietà non possedute dai cristalli ideali.

Alcuni **difetti di natura chimica** sono determinati dalla presenza nel cristallo di sostanze estranee. Il germanio, per esempio, è un solido covalente **semiconduttore** (ossia conduce debolmente la corrente elettrica a temperatura ambiente, ma diventa un buon conduttore a temperatura elevata), ma la presenza nel cristallo di qualche atomo di arsenico lo rende un conduttore anche a temperatura ambiente (utilizzato nella costruzione dei transistori e altri componenti elettronici), perché l'elettrone di valenza in più che l'arsenico possiede rispetto al germanio si comporta come gli elettroni di valenza dei solidi metallici.

Difetti reticolari e interstiziali

Difetti di natura chimica

## GLOSSARIO

**Solidi cristallini.** Solidi le cui particelle sono disposte nello spazio con regolarità geometrica.

**Solidi amorfi.** Solidi caratterizzati da una disposizione disordinata delle particelle.

**Cristallo.** Solido avente forma geometrica limitata da superfici piane e caratterizzata da un grado di simmetria.

**Grado di simmetria.** L'insieme degli elementi di simmetria: centro, assi, piani.

**Cella elementare.** Unità strutturale che, ripetuta nelle tre direzioni dello spazio, dà origine al cristallo.

**Reticolo cristallino.** Rappresentazione delle posizioni, ordinate e regolarmente distribuite, occupate dalle particelle di un cristallo.

**Sistemi cristallini.** Raggruppano le forme cristalline caratterizzate dalle stesse relazioni tra le costanti cristallografiche.

**Gruppi.** Comprendono tutte le forme cristalline caratterizzate dalle stesse relazioni tra le lunghezze degli spigoli. Si suddividono in sistemi.

## Test di verifica

**1** Perché il vetro non si può considerare un vero solido?

.....

**2** Quali proprietà caratterizzano un cristallo?

.....

**3** Una sostanza che assorbe umidità dall'aria in quantità moderata è:

- ☐ a igroscopica
- ☐ b un cristallo idrato
- ☐ c deliquescente
- ☐ d efflorescente

**4** Quale passaggio di stato si verifica quando un solido ha un'alta tensione di vapore a temperatura ambiente?

.....

**5** Indicare accanto a ciascuno dei termini da 1 a 10 la definizione corretta scelta tra quelle riportate a fianco:

- |  |  |
|--|--|
| 1 <input type="checkbox"/> anisotropia     | a. proprietà di manifestare comportamento fisico uguale nelle varie direzioni    |
| 2 <input type="checkbox"/> fluorescenza    | b. proprietà di creare un campo elettrico per riscaldamento                      |
| 3 <input type="checkbox"/> isomorfismo     | c. resistenza di un solido a lasciarsi scalfire                                  |
| 4 <input type="checkbox"/> isotropia       | d. proprietà di manifestare comportamento fisico diverso nelle varie direzioni   |
| 5 <input type="checkbox"/> sfaldabilità    | e. proprietà di sostanze diverse di cristallizzare nella stessa forma            |
| 6 <input type="checkbox"/> polimorfismo    | f. emissione di raggi visibili che cessa al cessare dell'irraggiamento UV        |
| 7 <input type="checkbox"/> fosforescenza   | g. proprietà di sdoppiare un raggio incidente in due raggi                       |
| 8 <input type="checkbox"/> piroelettricità | h. tendenza a suddividersi secondo piani preferenziali                           |
| 9 <input type="checkbox"/> birifrangenza   | i. proprietà di una sostanza di cristallizzare in forme diverse                  |
| 10 <input type="checkbox"/> durezza        | l. emissione di raggi visibili anche dopo l'interruzione dell'irraggiamento U.V. |

**6** Qual è la relazione tra cella elementare e reticolo cristallino?

.....

**7** Che cos'è il grado di simmetria di un cristallo?

.....

**8** Quali parametri della cella elementare vengono presi in considerazione per la classificazione dei cristalli in gruppi, e in base a quali parametri ogni gruppo si suddivide in sistemi?

.....

**9** Quale tipo di particelle è presente nei nodi di un reticolo cristallino metallico?

.....

**10** Quale tipo di forze attrattive esiste tra le particelle di un cristallo di cloruro di sodio?

.....

---

#### RISPOSTE

1. v. par. 10.1; 2. v. par. 10.2; 3. a; 4. sublimazione; 5. 1-  
d, 2-f, 3-e, 4-a, 5-h, 6-l, 7-l, 8-b, 9-g, 10-c; 6. v. par. 10.4;  
7. v. par. 10.3; 8. lunghezze degli spigoli; angoli; 9. ioni  
positivi; 10. legame ionico.

# 11 Le soluzioni

Le **soluzioni** sono **sistemi omogenei** costituiti da un **solvente** e uno o più **soluti**. Si distinguono in soluzioni **gassose**, **solide** e **liquide**. La **solubilità** di un soluto è determinata dalla capacità del solvente di solvatare il soluto. Dal punto di vista quantitativo le soluzioni sono definite dalla loro **concentrazione**. Grande importanza hanno le **soluzioni acquose** di elettroliti (sali acidi e basi) che in presenza di acqua si dissociano in ioni. Le soluzioni liquide sono caratterizzate da **proprietà colligative**, così dette perché dipendono dal numero di particelle di soluto presenti nel solvente, ma non dalla loro natura chimica.

## 11.1 Caratteristiche generali delle soluzioni

### Definizione

Le **soluzioni** sono **sistemi monofasici** costituiti dalla **miscela omogenea di due o più sostanze**: quella o quelle presenti in quantità minore sono dette **soluti**, quella presente in quantità maggiore è detta **solvente**. Se solvente e soluto si trovano inizialmente in fasi diverse, il componente che cambia di fase è il soluto. Per esempio, il diossido di carbonio (gas) o lo zucchero (solido) quando si sciolgono in acqua (liquido) subiscono un cambiamento di fase, passando in fase liquida.

Quando le particelle di soluto sono atomi, ioni o molecole di piccole dimensioni (non superiori a 1 nm), in ogni caso invisibili al microscopio, le soluzioni sono trasparenti e sono chiamate *soluzioni vere*, per distinguerle dalle *soluzioni false o dispersioni colloidali* (v. par. 11.5), in cui le dimensioni delle particelle sono comprese tra 1 e 1000 nm. Caratteristica peculiare di una soluzione è *la continuità nella variazione delle sue proprietà, quando il rapporto tra le quantità dei soluti e del solvente viene variato in modo continuo*, entro limiti più o meno ampi, ma definiti.

### ■ Tipi di soluzioni

Le soluzioni possono essere di tre tipi: soluzioni gassose, soluzioni liquide e soluzioni solide.

#### Le soluzioni gassose

Le **soluzioni gassose** sono costituite da **due o più gas o vapori** diffusi l'uno nell'altro; data la loro perfetta miscibilità, un sistema costituito da due o più gas (o vapori) costituisce sempre una soluzione. L'esempio più comune è l'aria.

#### Le soluzioni liquide

Le **soluzioni liquide** sono costituite da **un gas, un liquido o un solido disciolti in un liquido**. Una bevanda gassata è un esempio di gas disciolto in un liquido (*soluzione gas-liquido*); una miscela di etanolo (alcol etilico) e acqua è una so-

luzione *liquido-liquido*; l'acqua zuccherata è una soluzione *solido-liquido*. Le soluzioni più comuni sono le soluzioni liquido-liquido e solido-liquido. Tra le soluzioni solido-liquido, di particolare interesse sono le **soluzioni acquose**, cioè quelle in cui il solvente è l'acqua (la maggior parte delle reazioni avviene in soluzione acquosa; in particolare, i processi biologici nelle cellule viventi, in cui le soluzioni contengono sciolti sali e sostanze nutritive organiche).

Le **soluzioni solide** sono costituite da un solido disciolto in un altro; si ottengono per raffreddamento di miscele fuse dei componenti, come, per esempio, talune leghe metalliche (l'ottone, formato da rame e zinco, è una lega).

Le soluzioni solide

## 11.2 La solubilità

Eccettuati gli aeriformi e alcuni liquidi (come l'acetone e l'acqua) che si sciolgono reciprocamente in tutte le proporzioni, esiste un limite alla possibilità di un soluto di sciogliersi in un solvente a una certa temperatura: se viene superato questo limite il soluto non si scioglie più e può eventualmente rimanere presente come **corpo di fondo** nella soluzione. In queste condizioni la soluzione viene detta **satura**.

Soluzione satura

Per **solubilità** di una sostanza in un solvente in certe condizioni di temperatura (e, per i gas, anche di pressione) si intende la **quantità di quella sostanza (espressa in grammi) che si scioglie in 100 g di solvente per dare una soluzione satura**. In una **soluzione diluita**, la quantità di soluto è assai inferiore rispetto al limite di saturazione, mentre in una **soluzione concentrata** la quantità di soluto è di poco inferiore rispetto al limite di saturazione.

Definizione di solubilità

Soluzione diluita

### ■ Il processo di solubilizzazione

A temperatura costante, la solubilizzazione di un soluto in un solvente dipende dalla loro rispettiva struttura chimica (l'influenza della temperatura sulla solubilità è descritta più avanti). **I soluti possono essere di tipo ionico** (per esempio, solidi ionici come i sali), di tipo **molecolare polare** (per esempio, solidi come lo zucchero, o liquidi come l'etanolo) o di tipo **molecolare non polare** (per esempio, oli, grassi). **I solventi** generalmente impiegati possono presentare una struttura **molecolare polare** (come l'acqua) o **non polare** (per esempio, il benzene).

Tipi di soluto

Tipi di solvente

Secondo una regola empirica tradizionale, **ogni sostanza tende a sciogliere sostanze con caratteristiche simili alle proprie**. In queste condizioni, infatti, le sostanze sono facilmente miscibili tra di loro e le forze attrattive che si creano tra il soluto e il solvente sono dello stesso tipo e della



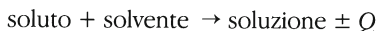
Solvatazione e idratazione

stessa intensità di quelle esistenti tra le molecole del soluto e tra le molecole del solvente separati. Le molecole di solvente possono così agevolmente circondare le particelle (ioni o molecole) di soluto interagendo con esse: questo processo è detto **solvatazione** e nel caso dell'acqua prende il nome di **idratazione**. Di conseguenza:

1. **soliti ionici e polari tendono a sciogliersi in solventi polari** (nel caso dell'acqua, tipico solvente polare, se i soluti sono *elettroliti*, il processo di dissoluzione è accompagnato dalla loro scissione in ioni, attraverso la *dissociazione* e la *ionizzazione* (v. riquadro 1);
2. **soliti non polari o leggermente polari tendono a sciogliersi in solventi non polari** (i grassi, per esempio, si sciolgono in benzene,  $C_6H_6$ , o in tetracloruro di carbonio,  $CCl_4$ );
3. **soliti polari non sono invece solubili in solventi non polari** (l'acqua, per esempio, non scioglie nella benzina).

### ■ Solubilità e temperatura

La formazione di una soluzione può essere così schematizzata:



Calore di soluzione

dove  $Q$  rappresenta il **calore di soluzione**: se questo è positivo, il processo di soluzione è *esotermico* (libera calore), se è negativo il processo è *endotermico* (assorbe calore). In base al principio di Le-Chatelier-Brown (v. cap. 9), se il processo di soluzione è endotermico la solubilità della sostanza aumenta all'aumentare della temperatura, se il processo è esotermico la solubilità diminuisce all'aumentare della temperatura. In realtà, la solubilità delle sostanze non sempre segue questo andamento e perciò deve essere determinata sperimentalmente.

Legge di Henry

### ■ Solubilità dei gas nei liquidi

Nel caso di gas che non reagiscono con il solvente, vale la **legge di Henry**, secondo cui la solubilità di un gas in un liquido è direttamente proporzionale alla sua pressione parziale nella fase gassosa (cioè al di sopra della soluzione):

$$C_g = k \cdot P_g$$

dove  $C_g$  è la concentrazione del gas nella soluzione satura,  $P_g$  è la sua pressione parziale e  $k$  è una costante di proporzionalità che dipende sia dal soluto che dal solvente. Inoltre, la solubilità dei gas di solito è un processo esotermico e diminuisce con l'aumentare della temperatura (infatti basta riscaldare un liquido per eliminare i gas in esso disciolti). Quando il gas reagisce con il solvente la solubilità è in genere maggiore (in questo caso non è più seguita la legge di Henry).

## 1. La dissociazione degli elettroliti in soluzione

Sono definiti **elettroliti** quei composti chimici che in soluzione acquosa *si dissociano parzialmente o totalmente in ioni positivi e negativi*. Essi comprendono i sali, gli acidi e le basi.

I *sali* hanno in prevalenza una struttura ionica, mentre gli *acidi* e le *basi* sono in prevalenza composti molecolari polari (nel loro caso è più appropriato dire che *si ionizzano*).

**La dissociazione ionica degli elettroliti** in soluzione acquosa fu studiata dal chimico svedese S. Arrhenius (1859-1927) e la sua dimostrazione sperimentale è fornita da due tipi di prove:

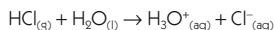
- le soluzioni acquose di elettroliti conducono la corrente elettrica grazie alla presenza degli ioni capaci di trasportarla;
- le soluzioni acquose di elettroliti, in base a prove crioscopiche ed ebullioscopiche (v. par. 11.4), dimostrano di contenere un numero maggiore di particelle di quante dovrebbero essercene in base alla loro formula molecolare, a una determinata concentrazione (v. par. 11.3)

**La dissociazione degli elettroliti ionici.** In un solido ionico i legami sono dovuti all'attrazione elettrostatica tra gli ioni di segno opposto (cationi e anioni) presenti nell'edificio cristallino.

L'acqua possiede una molecola che si comporta come un dipolo elettrico (con una frazione di carica negativa sull'atomo di ossigeno e un'equivalente frazione di carica positiva sui due atomi di idrogeno). Quando un composto ionico è posto a contatto con molecole d'acqua, queste circondano gli ioni, ciascuna orientandosi col proprio polo positivo verso lo ione negativo e col proprio polo negativo verso lo ione positivo: ne deriva un'attrazione tra gli ioni del cristallo e le molecole del solvente che determina una diminuzione dell'attrazione tra gli ioni di segno opposto. Ciò provoca la distruzione del reticolo cristallino.

Ogni ione che lascia il cristallo è circondato da un involucro di molecole di acqua (questo fenomeno è detto *idratazione* e lo ione è detto *idratato*). Il processo riferito al cloruro di sodio, NaCl, è schematizzato nella figura. Una volta avvenuta la dissoluzione, in soluzione esistono gli ioni cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) e gli ioni sodio ( $\text{Na}^+$ ) idratati:  $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$  e  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$  (il simbolo aq indica l'idratazione).

**La ionizzazione degli elettroliti molecolari.** Gli elettroliti molecolari sono sostanze che allo *stato puro* sono composti molecolari, che non contengono quindi ioni; essi formano ioni solo quando entrano in contatto con l'acqua, in quanto tra elettrolita e acqua avviene una reazione vera e propria: per questo motivo si parla di **ionizzazione**. Così nel caso del cloruro di idrogeno gassoso (HCl) quando esso viene posto a contatto con l'acqua si ha:



con formazione di una soluzione di acido cloridrico (il protone  $\text{H}^+$  non esiste libero in soluzione, ma unito a una molecola d'acqua come ione idronio  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

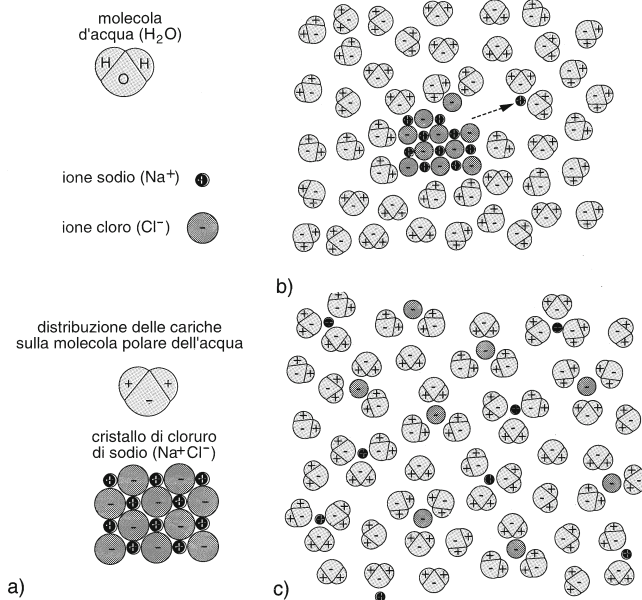
**Forza degli elettroliti.** Gli elettroliti possono essere *forti* o *deboli*. Nel primo caso l'elettrolita è totalmente dissociato, nel secondo lo è parzialmente, vale a dire che nella soluzione insieme agli ioni derivanti dalla dissociazione

di alcune molecole sono presenti anche molecole non dissociate. La forza di un elettrolita è definita dal suo grado di dissociazione,  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{\text{molecole dissociate}}{\text{molecole totali}}$$

che rappresenta la frazione di molecole dissociate rispetto alle molecole totali *presenti in soluzione* (per gli elettroliti forti  $\alpha = 1$ , per quelli deboli  $\alpha$  è compreso tra 0 e 1). Sono elettroliti forti tutti i sali e alcuni acidi e basi; gli elettroliti deboli includono molti acidi e basi: tutti gli acidi liberano in soluzione ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  e i rispettivi anioni; le basi si dissociano in ioni ossidrilici  $\text{OH}^-$  e nel corrispondente catione metallico; i sali in cationi del metallo e negli anioni dell'acido da cui derivano (gli acidi e le basi sono trattati nel capitolo 14).

### DISSOCIAZIONE ELETTROLITICA



a) Rappresentazione della molecola polare dell'acqua e del cristallo di cloruro di sodio.

b) Le molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  attaccano il cristallo di  $\text{NaCl}$ . c) Il cristallo è completamente disciolto.

## 11.3 La concentrazione delle soluzioni

La **concentrazione di una soluzione** ne esprime la **composizione quantitativa**, o **titolo**, cioè la quantità di soluto contenuta in una determinata quantità di soluzione o, in alcuni casi, di solvente.

A seconda di come si sceglie di esprimere la quantità di soluto e di solvente, la concentrazione di una soluzione può venire espressa in modi differenti, di cui i principali sono i seguenti:

La **percentuale in peso** o **in massa** (% *P/P* o % *m/m*) indica la quantità espressa in grammi di soluto presente in 100 g di soluzione (soluto + solvente):

Percentuale in peso

$$\% P/P = \frac{\text{massa soluto (g)}}{\text{massa soluzione (g)}} \cdot 100$$

La **percentuale in volume** (% *V/V*) indica la quantità espressa in ml di soluto presente in 100 ml di soluzione:

Percentuale in volume

$$\% V/V = \frac{\text{volume soluto (ml)}}{\text{volume soluzione (ml)}} \cdot 100$$

La **percentuale in peso/volume** o **percentuale in massa/volume** (% *P/V* o % *m/v*) indica la quantità espressa in grammi di soluto presente in 100 ml di soluzione:

Percentuale in peso/volume

$$\% P/V = \frac{\text{massa di soluto (g)}}{\text{volume soluzione (ml)}} \cdot 100$$

La **molarità** o **concentrazione molare** (*M*) indica il numero di moli *n* di soluto disciolte in 1 l di soluzione:

Molarità

$$M = \frac{n \text{ (moli soluto)}}{\text{volume soluzione (l)}} \text{ (mol/l)}$$

La **molalità** o **concentrazione molale** (*m*) indica il numero di moli *n* di soluto presenti in 1 kg di solvente puro:

Molalità

$$m = \frac{n \text{ (moli soluto)}}{\text{massa di solvente (kg)}} \text{ (mol/kg)}$$

La **frazione molare** (*X<sub>A</sub>*) indica il rapporto fra il numero di moli di soluto *n<sub>A</sub>* e la somma del numero di moli di soluto e del numero di moli di solvente *n<sub>B</sub>*:

Frazione molare

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

La **normalità** (*N*) indica il numero di equivalenti, *n<sub>eq</sub>* (vedi 7.6) di soluto presenti in un litro di soluzione:

Normalità

$$N = \frac{n_{eq} \text{ soluto}}{\text{volume soluzione (l)}} \text{ (eq/l)}$$

Va rammentato che la definizione di normalità dipende dalla natura della reazione nella quale è coinvolto il soluto. In generale tra la molarità (M) e la normalità (N) di una soluzione esiste la relazione:  $N = M \cdot v$  dove  $v$  rappresenta il numero di ioni  $H^+$  in gioco nella reazione, oppure il numero di elettroni scambiati se si tratta di una reazione di ossidoriduzione.

■ **Calcolo per la preparazione di soluzioni di data concentrazione**

Primo esempio

Calcolare quanti grammi di cloruro di sodio (NaCl) occorrono per preparare le seguenti soluzioni acquose:

1. 500 g al 20% in peso. **Risposta:**

$$\frac{20 \text{ g} \cdot 500 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 100 \text{ g di NaCl}$$

2. 500 ml al 20% in peso/volume. **Risposta:**

$$\frac{20 \text{ g} \cdot 500 \text{ ml}}{100 \text{ ml}} = 100 \text{ g di NaCl}$$

3. 2 litri 0,1 M. **Risposta:**

$$0,1 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot 58,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 2 \text{ l} = 11,69 \text{ g di NaCl}$$

4. 2 kg 0,1 m. **Risposta:** una soluzione 0,1 m contiene

$0,1 \frac{\text{mol}}{1000 \text{ g di solvente}} \cdot 58,44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 5,844 \text{ g di NaCl per } 1000 \text{ g di solvente}$ , ossia 5,844 g di NaCl in 1005,844 g di soluzione; pertanto si ha:

1005,84 g di soluzione: 5,84 g di NaCl = 2000 g di soluzione:  $x$  g di NaCl  
 $x = 11,61 \text{ g di NaCl}$

Secondo esempio

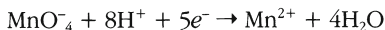
Calcolare quanti grammi di acido solforico ( $H_2SO_4$ ) occorrono per preparare 800 ml di una soluzione 0,5 N. **Risposta:**

$$P_{\text{eqH}_2\text{SO}_4} = \frac{98 \text{ g/mol}}{2 \text{ eq/mol}} = 49 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$$

$$0,5 \frac{\text{eq}}{\text{l}} \cdot 49 \frac{\text{g}}{\text{eq}} \cdot 0,8 \text{ l} = 19,6 \text{ g di H}_2\text{SO}_4$$

Terzo esempio

Calcolare quanti grammi di permanganato di potassio ( $KMnO_4$ ) occorrono per preparare 0,5 litri di una sua soluzione 0,1 N in base alla semireazione:



**Risposta:**  $P_{\text{eqKMnO}_4} = \frac{Mg/\text{mol}}{5 \text{ eq/mol}} = \frac{158 \text{ g/mol}}{5 \text{ eq/mol}} = 31,6 \frac{\text{g}}{\text{eq}}$

$$0,1 \frac{\text{eq}}{\text{l}} \cdot 31,6 \frac{\text{g}}{\text{eq}} \cdot 0,5 \text{ l} = 1,58 \text{ g di KMnO}_4$$

## 11.4 Proprietà colligative delle soluzioni

Considerando il caso delle *soluzioni solido-liquido*, si è osservato che esse manifestano alcune *proprietà chimico-fisiche che dipendono esclusivamente dal numero di particelle di soluto presenti nel solvente*, mentre sono indipendenti dalla natura del soluto. In quanto collegate alla concentrazione della soluzione, tali **proprietà** sono dette **colligative**, e riguardano i seguenti fenomeni: l'abbassamento della tensione di vapore; l'innalzamento del punto di ebollizione; l'abbassamento del punto di congelamento; la pressione osmotica.

Definizione

### ■ Abbassamento della tensione di vapore

In una soluzione la **tensione di vapore solvente viene diminuita dalla presenza di un soluto non volatile** e tale abbassamento è proporzionale alla concentrazione di soluto espressa come frazione molare (legge di Raoult):

$$\Delta P = X_{\text{soluto}} \cdot P_o$$

dove  $\Delta P$  è l'abbassamento della tensione di vapore,  $X_{\text{soluto}}$ , è la frazione molare del soluto e  $P_o$  è la tensione di vapore del solvente puro. Questo comportamento è spiegabile se si considera che in una soluzione solo una parte delle particelle è costituita da solvente, mentre la parte restante è costituita dalle particelle di soluto, la cui tensione di vapore (se non è volatile) è praticamente trascurabile; di conseguenza le molecole di solvente hanno minore probabilità di evaporare rispetto a quanto accade nel solvente puro (tale probabilità, inoltre, è tanto minore quanto maggiore è la quantità di soluto disciolto nella soluzione).

### ■ Innalzamento del punto di ebollizione

L'aumento della temperatura di ebollizione di una soluzione rispetto al solvente puro, o **innalzamento ebullioscopico**, è una conseguenza dell'abbassamento della tensione di vapore della soluzione. **L'innalzamento del punto di ebollizione è proporzionale alla molalità della soluzione:**

Innalzamento ebullioscopico

$$\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot m$$

dove  $\Delta T_{eb}$  è l'innalzamento ebullioscopico,  $K_{eb}$  è una costante detta **costante ebullioscopica** e  $m$  è la concentrazione molale della soluzione (nel caso dell'acqua tale costante vale  $0,52 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , per cui ogni soluto presente nella concentrazione di 1 mol per 1000 g di acqua provoca un innalzamento di  $0,52 \text{ } ^\circ\text{C}$  del punto di ebollizione).

La costante ebullioscopica

L'abbassamento  
crioscopico

### ■ Abbassamento del punto di solidificazione

La diminuzione della temperatura di solidificazione o di congelamento di una soluzione rispetto al solvente puro, o **abbassamento crioscopico**, è conseguenza dell'abbassamento della tensione di vapore, ed è **proporzionale alla molalità della soluzione**:

$$\Delta T_c = K_c \cdot m$$

La costante  
crioscopica

dove  $\Delta T_c$  è l'abbassamento crioscopico,  $K_c$  è una costante detta **costante crioscopica** e  $m$  è la concentrazione molale della soluzione (la costante crioscopica dell'acqua vale  $1,86^\circ\text{C} \cdot \text{Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ : 1 mol di soluto disciolta in 1000 g di acqua provoca un abbassamento di  $1,86^\circ\text{C}$  del punto di congelamento).

### ■ Pressione osmotica

L'osmosi

Quando si interpone tra una soluzione e il solvente puro una membrana semipermeabile, che si lascia attraversare dalle piccole molecole del solvente (per esempio, acqua), ma non da quelle del soluto (per esempio, uno zucchero), si osserva il fenomeno dell'**osmosi**: **le molecole di solvente fluiscono spontaneamente dal solvente puro alla soluzione**, che in tal modo viene progressivamente diluita. Il processo prosegue fino a che si crea una situazione di equilibrio: l'eccesso di solvente nella soluzione fa sì che in questo si crei una pressione (detta idrostatica nel caso dell'acqua), misurata dal dislivello  $h$  tra i due liquidi, che si oppone a ogni ulteriore passaggio di solvente. La pressione esercitata dalla colonna di soluzione di altezza  $h$  è uguale alla **pressione osmotica**,  $\pi$ , della soluzione. Esiste una **relazione quantitativa tra pressione osmotica e concentrazione del soluto**. Se le soluzioni sono diluite è valida una legge del tutto analoga a quella dei gas ideali:

Pressione  
osmotica e  
concentrazione  
del soluto

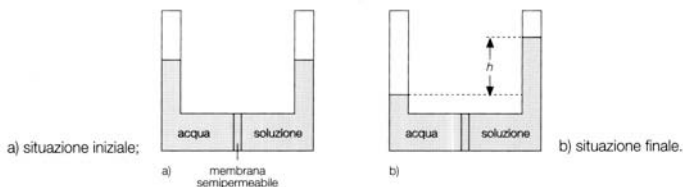
$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (1)$$

dove  $n$  = numero di moli del soluto,  $V$  = volume della soluzione,  $R$  = costante universale dei gas e  $T$  = temperatura assoluta.

Poiché  $\frac{n}{V} = M$  (molarità), la (1) si può anche scrivere come:

$$\pi = M \cdot R \cdot T$$

**Figura 11.1**  
**IL FENOMENO DELL'OSMOSI**



### ■ Proprietà colligative delle soluzioni di elettroliti

A causa della dissociazione elettrolitica, le **proprietà colligative** (dipendenti soltanto dal numero di particelle di soluto, siano esse molecole o ioni) **risultano** per questo tipo di soluzioni **molto più pronunciate di quanto sarebbe prevedibile in base alla concentrazione del soluto**.

Per esempio, una soluzione, 1 m di cloruro di sodio ( $\text{NaCl}$ ) dovrebbe manifestare un abbassamento crioscopico  $\Delta T_c = -1,86^\circ\text{C}$ . Invece, a causa della dissociazione del sale  $\text{NaCl}_s \rightarrow \text{Na}^+_{\text{aq}} + \text{Cl}^-_{\text{aq}}$  la soluzione risulta circa 2 m e quindi  $\Delta T_c = 3,72^\circ\text{C}$ .

## 11.5 Le dispersioni colloidali

Le **dispersioni colloidali**, o **soluzioni colloidali**, o **colloidi**, **sono sistemi bifasici costituiti da una sostanza** (liquida, solida o gassosa) **dispersa in una seconda sostanza** (generalmente liquida o gassosa), detta **fase disperdente**. Le particelle costituenti le soluzioni colloidali hanno dimensioni comprese tra 1 nm e 1  $\mu\text{m}$ . Queste particelle sono costituite da aggregati di molecole (zolfo colloidale) o di atomi (oro colloidale), o da macromolecole di grosse dimensioni come le molecole proteiche (plasma sanguigno). I sistemi colloidali si classificano, in base allo stato di aggregazione della fase dispersa e di quella disperdente (peraltro non distinguibili neanche con un microscopio), principalmente in sol, gel, aerosol ed emulsioni.

I **sol**, abbastanza simili alle soluzioni vere, sono costituiti da piccolissime particelle di solido disperse in un solvente.

I **gel** sono solidi dispersi uniformemente in liquidi in modo da formare una specie di intelaiatura in tutto il sistema (come, per esempio, la gelatina o l'albumine dell'uovo ottenuto per coagulazione mediante somministrazione di calore allo stato di sol).

Gli **aerosol** sono costituiti da particelle solide disperse in un gas, come i fumi e lo smog, o da particelle liquide disperse in un gas, come le nebbie.

Le **emulsioni** sono dispersioni di un liquido in un altro liquido immiscibile con il primo (per esempio, il latte è un'emulsione del tipo olio in acqua, essendo la fase dispersa costituita da sostanze grasse).

Le particelle colloidali non si depositano con apprezzabile velocità nel mezzo in cui sono disperse, non si possono filtrare con la comune carta da filtro, ma solo con ultrafiltri dotati di pori molto sottili, e non si possono separare allo stato cristallino, ma allo stato amorfo. Quando un fascio di luce attraversa una soluzione colloidale, viene diffuso in modo caratteristico e tale che, osservandolo lateralmente, risulta ben visibile (effetto Tyndall).

Le dispersioni sono sistemi bifasici

Classificazione

Sol

Gel

Aerosol

Emulsioni

Proprietà

Effetto Tyndall



## GLOSSARIO

**Soluzioni.** Miscele omogenee formate da una sola fase. Si classificano in gassose, liquide, solide.

**Solubilità.** La massima quantità di soluto che si può sciogliere in una data quantità di solvente a una certa temperatura.

**Solvatazione.** Fenomeno per cui i soluti stabiliscono legami di natura dipolare o dovuti a forze di van der Waals con il solvente.

**Calore di soluzione.** Calore sviluppato o assorbito nel processo di soluzione.

**Concentrazione.** Composizione quantitativa di una soluzione.

**Dissociazione elettrolitica.** Fenomeno per cui gli elettroliti (acidi, basi, sali) nei solventi polari si dissociano in ioni.

**Proprietà colligative.** Le soluzioni liquide manifestano, rispetto al solvente puro, abbassamento della tensione di vapore, innalzamento del punto di ebollizione, abbassamento del punto di congelamento ed esercitano su una membrana semipermeabile la pressione osmotica.

**Soluzioni colloidali.** Soluzioni le cui particelle hanno dimensioni comprese tra quelle delle soluzioni vere e delle sospensioni.

## Test di verifica

**1** Quali fattori influenzano la solubilità?

.....

**2** Che cos'è il calore di soluzione?

.....

**3** Quando si dice che una soluzione è satura?

.....

**4** Calcolare la percentuale in peso e la molalità (m) delle soluzioni ottenute da:

**a** 10 g di NaOH + 150 g di H<sub>2</sub>O

**b** 15 g di NaCl + 350 g di H<sub>2</sub>O

**c** 8 g di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 400 g di H<sub>2</sub>O

**5** Calcolare la percentuale in volume e la molarità (M) di una soluzione di NaOH al 10% in peso e di densità 1,25 g/ml.

.....

**6** Quanti grammi di KOH sono contenuti in 250 ml di una sua soluzione 0,25 M?

.....

**7** Quanti grammi di CaCl<sub>2</sub> bisogna usare per preparare 350 ml di una soluzione 0,1 M?

.....

**8** Qual è la temperatura di ebollizione di una soluzione acquosa di glicerina (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) al 20% in peso?

.....

## RISPOSTE

1. V. par. 11,2; 2. V. par. 11,2; 3. V. par. 11,2; 4. a. 6,25%, m = 1,66; b. 4,11%, m = 0,73; c. 1,96%, m = 0,2; 5. 12,5% M = 3,12; 6. 3,5 g; 7. 3,88 g; 8. 101,4 °C.

---

## **LA COMPRENSIONE E IL CONTROLLO DELLE TRASFORMAZIONI CHIMICHE**

- 12 - La cinetica chimica e l'equilibrio chimico**
  - 13 - Termodinamica e chimica**
  - 14 - Acidi e basi. Equilibri ionici in soluzione**
  - 15 - Elettrochimica**
  - 16 - Chimica nucleare**
  - 17 - Chimica inorganica descrittiva**
-

# 12 La cinetica chimica e l'equilibrio chimico

---

La **cinetica chimica** studia la **velocità con cui avvengono le reazioni** e i fattori da cui essa dipende (tra cui la presenza di catalizzatori). Inoltre interpreta, in base ai risultati sperimentali, i **meccanismi** attraverso cui si compiono le reazioni alla luce della **teoria delle collisioni**. Alcune reazioni chimiche sono irreversibili in quanto procedono fino al totale esaurimento dei reagenti e sono dette **complete**. Altre si arrestano al livello macroscopico prima che i reagenti siano stati consumati del tutto: queste reazioni sono **incomplete**, e, in quanto procedono sia nella direzione dai reagenti ai prodotti che nella direzione opposta dai prodotti ai reagenti, sono dette **reversibili**. Le reazioni reversibili si arrestano quando hanno raggiunto una condizione di **equilibrio chimico** dinamico, definito dalla **legge dell'azione di massa** che stabilisce una relazione tra le quantità di reagenti e di prodotti presenti all'equilibrio per mezzo di un termine costante detto **costante di equilibrio**.

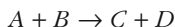
## 12.1 Cinetica chimica: velocità e meccanismo di reazione

L'ossidazione del ferro all'aria con formazione di ruggine è una reazione che si svolge *lentamente* nel tempo; la carta che brucia è una reazione che si compie *velocemente*; infine, l'esplosione di un miscuglio di metano e aria innescata da una scintilla è una reazione che avviene *istantaneamente*. Questi tre esempi illustrano quanto possa essere estremamente variabile l'intervallo di tempo richiesto per lo svolgimento di una reazione chimica, in altre parole, quanto possano essere diverse le **velocità delle reazioni chimiche**.

Dello studio della velocità, nonché del meccanismo, delle reazioni chimiche **si occupa la cinetica chimica**.

### ■ Velocità di reazione

Al procedere di una reazione chimica genericamente indicata come:



la quantità di reagenti ( $A$  e  $B$ ) diminuisce nel tempo e corrispondentemente la quantità di prodotti ( $C$  e  $D$ ) aumenta (v. fig. 12.1). La **velocità di reazione** ( $v$ ) rappresenta la **misura della variazione della concentrazione di un reagente o di un**

Definizione della  
velocità di reazione

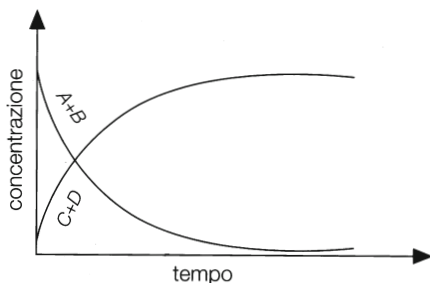
**prodotto nell'unità di tempo** (in altre parole esprime la quantità di sostanza che si trasforma nell'unità di tempo):

$$v = \pm \frac{\Delta v}{\Delta t}$$

dove  $\Delta c$  è la variazione di concentrazione espressa in moli/litro (presa col segno “+” se si riferisce a un prodotto e col segno “-” se si riferisce a un reagente) e  $\Delta t$  l'intervallo di tempo considerato (espresso in secondi, ore, oppure giorni o anni). La velocità di una reazione **non è costante nel tempo**, ma varia secondo determinate regole e perciò **può essere stabilita soltanto per via sperimentale**: determinando, per esempio, in tempi successivi la concentrazione di un reagente o di un prodotto. In base ai dati ottenuti si ipotizza una relazione quantitativa tra velocità e concentrazioni di uno o più reagenti. Se l'ipotesi è esatta la relazione matematica dei dati sperimentali deve verificare la relazione ipotizzata. Altrimenti, per tentativi, si ipotizzano altre relazioni matematiche tra velocità e concentrazioni finché i dati sperimentali verificano la relazione.

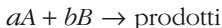
Determinazione sperimentale della velocità di reazione

**Figura 12.1**



*Variazione delle concentrazioni dei reagenti A+B e dei prodotti C+D nel corso di una reazione chimica completa.*

In generale, data una reazione:



la velocità della reazione viene espressa da un'equazione (detta legge cinetica) del tipo

$$v = k [A]^\alpha \cdot [B]^\beta$$

dove  $[A]$  e  $[B]$  rappresentano le concentrazioni, in moli/litro, dei reagenti A e B,  $k$  è una costante di proporzionalità detta **costante cinetica** o **costante di velocità** (dipendente dalla reazione in oggetto e dalla temperatura) e  $\alpha$  e  $\beta$  sono esponenti scelti di valore tale che l'equazione sia in accordo con i dati sperimentali (la somma  $\alpha + \beta$  definisce l'**ordine di reazione**). Generalmente i coefficienti  $\alpha$  e  $\beta$  non coin-

La costante cinetica

cidono con i coefficienti stechiometrici  $a$  e  $b$ , rispettivamente. Ciò accade, come meglio sarà detto in seguito (v. par. 12.2 e riquadro 1), perché in certi casi una reazione chimica avviene con un meccanismo a due o più stadi successivi ed è la velocità dello stadio lento quella che determina la velocità globale della reazione.

### ■ Fattori che influiscono sulla velocità di una reazione

I dati sperimentali indicano che la velocità di una reazione dipende da numerosi fattori, fra i quali:

Natura dei reagenti

**la natura dei reagenti:** le reazioni che implicano rottura dei legami chimici tendono a essere lente (seppur con molte eccezioni), mentre le reazioni, come quelle che avvengono tra ioni, che non comportano rottura di legami, sono generalmente rapide;

Concentrazione dei reagenti  
Temperatura

**la concentrazione dei reagenti:** la velocità di una reazione aumenta all'aumentare della concentrazione dei reagenti;

**la temperatura:** la velocità di reazione aumenta in genere all'aumentare della temperatura sia per le reazioni esotermiche che endotermiche;

Stato di suddivisione dei reagenti

**lo stato di suddivisione dei reagenti:** nelle reazioni eterogenee, in cui cioè i reagenti si trovano in stati fisici differenti, la velocità è tanto maggiore quanto maggiore è la suddivisione del reagente solido, in quanto viene aumentata la superficie di contatto;

Presenza di catalizzatori

**la presenza di catalizzatori:** una reazione può essere accelerata dalla presenza di particolari sostanze, dette catalizzatori, che si ritrovano inalterate al termine della reazione; tale fenomeno, detto *catalisi*, è descritto nel riquadro 2.

Queste osservazioni sperimentali possono essere interpretate alla luce della teoria delle collisioni.

## 12.2 Teoria delle collisioni

In base al modello proposto dalla **teoria delle collisioni**, una reazione chimica si verifica quando:

1. **le particelle di reagenti** (atomi, ioni, molecole) **si urtano tra di loro**; 2. **gli urti sono efficaci**, cioè hanno luogo tra particelle disposte con una **orientazione reciproca favorevole** e avvengono tra particelle che possiedono un'**energia cinetica sufficiente a vincere le forze repulsive elettrostatiche tra le rispettive nubi elettroniche**. In queste condizioni le nubi elettroniche dei reagenti si compenetrano, formando un raggruppamento instabile di atomi ad alta energia, detto **complesso attivato**, nel quale avviene il riarrangiamento degli elettroni di legame tra gli atomi che dà origine alle nuove strutture corrispondenti ai prodotti di reazione.

Complesso attivato

Le particelle che danno luogo a urti efficaci sono soltanto quelle che posseggono un'energia cinetica uguale o superiore all'energia del complesso attivato: *la differenza tra il contenuto energetico dei reagenti e l'energia del complesso attivato è chiamata energia di attivazione ( $E_a$ )* (v. fig. 12.2).

L'energia di attivazione

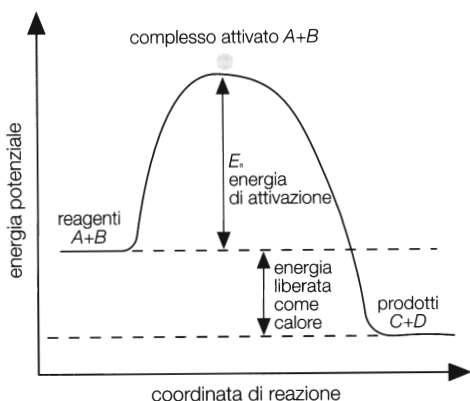
L'energia di attivazione è una “barriera energetica” che i reagenti devono superare per poter reagire tra di loro ed è il fattore **da cui dipende essenzialmente la velocità di una reazione** chimica: più piccola è l'energia di attivazione, meno energia si deve fornire ai reagenti (per esempio, sotto forma di calore) per formare il complesso attivato, e quindi più rapida è la reazione.

In base alla teoria delle collisioni e alla nozione di energia di attivazione, è possibile interpretare l'effetto dei fattori che influenzano la velocità di reazione, come riassunto nella tabella 12.1, e comprendere il fatto che alcune reazioni avvengono attraverso un meccanismo a stadi (v. riquadro 1).

L'importante argomento relativo all'azione dei catalizzatori è descritto nel riquadro 2.

**Figura 12.2**

**DIAGRAMMA DI VARIAZIONE DELL'ENERGIA POTENZIALE**



Per una generica reazione esotermica  $A+B \rightarrow C+D$ , la differenza tra l'energia del complesso attivato A+B e quello dei reagenti iniziali A+B rappresenta l'energia di attivazione.

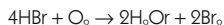
**Tabella 12.1**  
**INTERPRETAZIONE DELL'EFFETTO DEI FATTORI CHE INFLUISCONO SULLA VELOCITÀ**  
**DI REAZIONE IN BASE ALLA TEORIA DELLE COLLISIONI**

| <i>fattori influenti</i> | <i>interpretazione</i>   |
|--------------------------|--|
| natura dei reagenti      | la velocità di reazione dipende dalla natura dei reagenti in quanto, per ogni trasformazione, varia l'energia necessaria per rompere i legami esistenti tra le particelle coinvolte                                      |
| temperatura              | l'innalzamento della temperatura provoca un aumento della velocità di reazione in quanto, per la più elevata energia cinetica, le particelle si muovono più velocemente e gli urti diventano più numerosi e più efficaci |
| concentrazione           | l'aumento della concentrazione rende più veloci le reazioni in quanto, aumentando le particelle nell'unità di volume, gli urti diventano più numerosi  |
| stato di suddivisione    | la velocità di reazione cresce con l'aumento dello stato di suddivisione e quindi della superficie di contatto tra i reagenti, in quanto diventa maggiore il numero di particelle che possono urtarsi                    |
| catalizzatore            | il catalizzatore rende più veloce la reazione perché abbassa l'energia di attivazione di una reazione  |

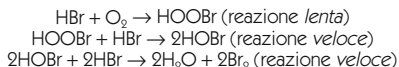
### 1. Teoria delle collisioni e meccanismi di reazione

Le equazioni chimiche rappresentano di rado ciò che accade a livello molecolare durante le reazioni: queste avvengono infatti in genere attraverso due o più *stadi intermedi successivi*, detti **reazioni elementari**, il cui complesso costituisce il **meccanismo di reazione**. Sommando le equazioni delle reazioni elementari si ottiene l'equazione chimica complessiva di una data reazione. Il numero delle molecole dei reagenti in una reazione elementare è detto **molecolarità**. Pertanto, una *reazione monomolecolare* è una reazione elementare in cui compare una sola molecola di reagente, una *reazione bimolecolare* coinvolge due molecole di reagenti (uguali o diverse), e così via. Le reazioni elementari più comuni sono quelle bimolecolari, che comportano l'urto fra due molecole. Gli urti fra più di due molecole sono poco probabili e la loro probabilità diminuisce all'aumentare del numero delle molecole coinvolte.

Si consideri, per esempio, la reazione in *fase gassosa* (avviene a 400 °C) tra bromo di idrogeno, HBr, ossigeno, O<sub>2</sub>, a dare vapor acqueo, H<sub>2</sub>O e bromo, Br<sub>2</sub>:



dove quattro molecole di HBr reagiscono con una molecola di O<sub>2</sub>: la probabilità che le cinque molecole gassose collidano contemporaneamente è molto bassa. Sperimentalmente si è potuto infatti osservare che tale reazione si svolge secondo i seguenti stadi:

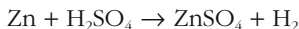


La velocità globale del meccanismo di reazione considerato è *regolata dallo stadio più lento*, chiamato **stadio determinante la velocità** (i prodotti della reazione totale non possono infatti formarsi se non si sono formati quelli del primo stadio).

## 12.3 L'equilibrio chimico

Una **reazione chimica si dice completa quando i reagenti si trasformano completamente nei prodotti**. Per esempio, la reazione:

Reazioni complete



tra lo zinco (Zn) e l'acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a dare solfato di zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ) e idrogeno ( $\text{H}_2$ ) si svolge fino all'esaurimento di uno dei due reagenti (o di entrambi se sono in rapporti stechiometrici); in altri termini si dice che tale reazione è completamente spostata verso destra, cioè verso i prodotti, o che è **irreversibile** (cioè può avvenire solo in un senso).

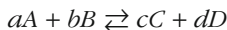
Esistono tuttavia **molte reazioni**, che, in date condizioni, **sono incomplete**: esse cioè non giungono a completamento perché i prodotti che man mano si formano nella reazione reagiscono fra di loro per ridare i prodotti di partenza, sono cioè **reazioni reversibili** (ossia possono avvenire in entrambi i sensi). Una reazione incompleta procede oltre finché a un certo punto raggiunge una situazione di equilibrio (l'equilibrio è indicato dalla doppia freccia  $\rightleftharpoons$  nell'equazione di reazione).

Reazioni incomplete e reversibili

Si definisce *equilibrio chimico la condizione dinamica raggiunta da una reazione reversibile, quando la reazione diretta* (da sinistra a destra) *e la reazione inversa* (da destra a sinistra) *avvengono contemporaneamente e con la stessa velocità*, cioè, nell'unità di tempo, la quantità di reagenti che si trasformano in prodotti è uguale alla quantità di prodotti che si trasformano nei reagenti (v. fig. 12.3).

Definizione dell'equilibrio chimico

In una generica reazione all'equilibrio:



vale l'equazione:

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

in cui  $K_c$  è una costante, detta costante di equilibrio. Il valore della costante di equilibrio  $K_c$  per una determinata reazione dipende soltanto dalla temperatura.

La costante di equilibrio,  $K_c$

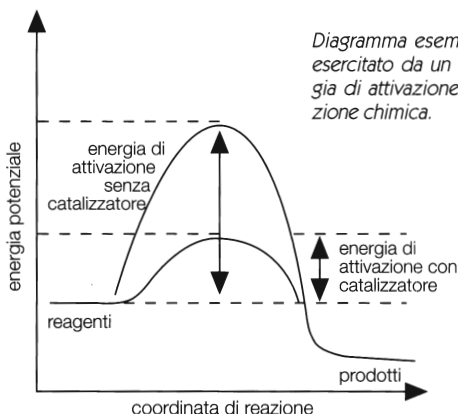


## 2. Catalisi e catalizzatori

La **catalisi** è un fenomeno chimico-fisico per cui particolari sostanze, dette **catalizzatori**, provocano, anche se presenti in quantità minime, un aumento della velocità di una reazione, senza apparentemente prendervi parte (ossia senza consumarsi durante la reazione) e senza modificare gli aspetti termodinamici della reazione (cioè senza spostarne l'equilibrio; v. par. 12.3). L'azione di un catalizzatore si esplica in quanto *diminuisce l'energia di attivazione* (v. fig.). Esistono anche catalizzatori detti *negativi* (o *inibitori*), che diminuiscono la velocità di una reazione (per esempio, gli antidetonanti delle benzine, che rallentano le reazioni nel motore a scoppio). La natura chimica del catalizzatore è altamente specifica per una determinata reazione (o per reazioni dello stesso tipo).

• **Importanza industriale.** Molti processi industriali, quali la produzione dell'acido solforico  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dell'ammoniaca  $\text{NH}_3$ , dell'acido nitrico  $\text{HNO}_3$ , delle materie plastiche, si basano sull'impiego dei catalizzatori. I principi della catalisi sono inoltre alla base del funzionamento del convertitore catalitico, o marmitta catalitica, usato per depurare i gas di scarico degli autoveicoli.

• **Tipi di catalisi.** La catalisi può essere *omogenea* o *eterogenea* a seconda che il catalizzatore e i reagenti siano nella stessa fase o in fasi differenti; la catalisi è detta *enzimatica* quando è operata da particolari catalizzatori biologici detti enzimi (costituiti da complesse molecole proteiche), che presiedono in modo assai selettivo allo svolgimento dei processi biochimici che avvengono negli organismi viventi.



La legge dell'equilibrio chimico, o legge dell'azione di massa

Questa relazione esprime la **legge dell'equilibrio chimico**, o **legge dell'azione di massa**, formulata nel 1864 dai chimici norvegesi W. Guldberg e P. Waage. Tale legge può essere così enunciata: *in un sistema chimico all'equilibrio, a una data temperatura costante, il rapporto fra il prodotto delle concentrazioni delle sostanze ottenute e il prodotto*

delle concentrazioni delle sostanze reagenti, ciascuna elevata a un esponente corrispondente al proprio coefficiente stechiometrico, è una costante (v. riquadro 3).

### ■ Significato della costante di equilibrio

Per una reazione reversibile (v. fig. 12.3), le concentrazioni iniziali delle specie che partecipano all'equilibrio e il valore della costante determinano se la reazione evolve verso destra o verso sinistra. Per esempio, per la reazione in fase gassosa tra idrogeno e iodio a dare ioduro di idrogeno:  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  se, ad una data temperatura, il rapporto

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

è maggiore del valore della costante  $K_c$ , la velocità della reazione da destra verso sinistra è maggiore della velocità della reazione nel senso opposto; ne consegue che una certa quantità di ioduro di idrogeno si dissocia in idrogeno e iodio; se invece lo stesso rapporto è minore di  $K_c$ , la velocità della reazione di formazione di HI è maggiore di quella di dissociazione e quindi la reazione procede complessivamente verso destra. In ogni caso le reazioni procedono (in un senso o nell'altro) finché il rapporto

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

assume il valore  $K_c$  che soddisfa le condizioni di equilibrio (si tratta di un equilibrio dinamico, in quanto la reazione diretta e quella inversa continuano a procedere, ma con uguali velocità).

**Figura 12.3**

CONFRONTO TRA LA SITUAZIONE INIZIALE, 1, E LA SITUAZIONE IN CUI SI RAGGIUNGE L'EQUILIBRIO, 2, IN UNA REAZIONE CHIMICA



### ■ Fattori che influenzano la posizione dell'equilibrio

Aumento della temperatura

Un **aumento della temperatura** di reazione innalza il valore della costante di equilibrio delle reazioni che avvengono con assorbimento di calore (endotermiche), agevolando la trasformazione dei reagenti nei prodotti; viceversa, la costante delle reazioni che avvengono con sviluppo di calore (esotermiche) aumenta al diminuire della temperatura.

Aumento di pressione

Un **aumento di pressione**, per le reazioni allo stato gassoso nelle quali si verifica una variazione del numero di moli, agevola la reazione nel corso della quale diminuisce il numero di moli ma non influisce sul valore della costante di equilibrio  $K_c$ .

Concentrazioni di reagenti e prodotti

Le **concentrazioni di reagenti e prodotti**, in base alla legge di azione di massa, influenzano notevolmente la posizione dell'equilibrio: per esempio, un eccesso di anche uno solo dei reagenti, o di uno solo dei prodotti, sposta l'equilibrio verso destra o, rispettivamente, verso sinistra.

Principio dell'equilibrio mobile

Le influenze dei vari fattori sulla posizione dell'equilibrio sono espresse, in termini qualitativi, dal **principio dell'equilibrio mobile** (o di Le Châtelier-Brown): *quando un sistema all'equilibrio è perturbato, l'equilibrio si sposterà in modo tale da controbilanciare l'effetto dovuto alla perturbazione e ristabilire un nuovo equilibrio* (v. cap. 9).

### 3. La legge dell'equilibrio nel caso di una reazione in fase gassosa

Se i reagenti e i prodotti di una reazione di equilibrio sono gassosi, la costante di equilibrio  $K_p$  può essere espressa in funzione delle pressioni parziali dei reagenti ( $P_A$  e  $P_B$ ) e dei prodotti ( $P_C$  e  $P_D$ ):

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}$$

dove  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  sono coefficienti stechiometrici di reazione.

La costante di equilibrio  $K_p$  è legata alla costante di equilibrio  $K_c$  dalla relazione:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n}$$

$$\text{dove } \Delta n = (c + d) - (a + b)$$

## GLOSSARIO

**Velocità di reazione.** Variazione della concentrazione dei reagenti e dei prodotti nell'unità di tempo.

**Meccanismo di reazione.** L'insieme degli stadi intermedi con cui si realizza una reazione.

**Complesso attivato.** Raggruppamento instabile di atomi ad alta energia che si forma nella trasformazione dei reagenti in prodotti.

**Energia di attivazione.** Differenza di ener-

gia del complesso attivato rispetto a quella dei reagenti.

**Reazione reversibile.** Reazione che può procedere nei due sensi.

**Equilibrio chimico.** Stato del sistema in cui la velocità della reazione diretta è uguale a quella della reazione inversa.

**Catalizzatore.** Sostanza capace di influire sulla velocità di reazione (in genere aumentandola).

## Test di verifica

**1** Per determinare la velocità della reazione  $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$  fatta avvenire in un recipiente chiuso, si dovrà seguire la variazione:

- ☐ a del peso
- ☐ b del volume
- ☐ c della pressione

**2** Da una reazione si sviluppano 300 ml di gas in 10 s; la velocità della reazione è:

- ☐ a 0,033 ml/s
- ☐ b 30 ml/s
- ☐ c 300 ml/s
- ☐ d 0,33 ml/s

**3** Un aumento di temperatura determina un aumento della velocità di reazione perché:

- ☐ a aumenta l'energia cinetica del complesso attivato
- ☐ b aumenta il volume occupato dalle molecole
- ☐ c aumenta il numero di urti utili tra le molecole reagenti

**4** Un pezzo di carbone in presenza di aria che contiene il 20% di ossigeno, brucia in 30 min. Se la velocità di reazione è proporzionale alla concentrazione dei reagenti, in presenza di ossigeno puro, il carbone per bruciare impiegherebbe:

- ☐ a 150 min
- ☐ b 6 min
- ☐ c 3 min
- ☐ d 60 min

**5** I catalizzatori sono sostanze che:

- ☐ a si consumano con i reagenti
- ☐ b consentono di ottenere maggiori quantità di prodotti
- ☐ c consentono di ottenere la stessa quantità di prodotti con maggiore velocità

**6** Secondo la teoria delle collisioni perché una reazione avvenga non è necessario/a:

- ☐ a l'urto tra le particelle
- ☐ b l'urto in direzione favorevole
- ☐ c un'elevata massa delle particelle che si urtano
- ☐ d una energia delle particelle che si urtano sufficientemente elevata

**7** L'energia di attivazione rappresenta:

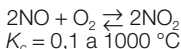
- ☐ a l'energia cinetica media delle particelle reagenti
- ☐ b l'energia minima che le particelle reagenti devono avere al momento dell'urto perché la reazione avvenga
- ☐ c l'energia sviluppata dalla reazione
- ☐ d l'energia dei prodotti di reazione

**8** Il meccanismo di una reazione è:

- ☐ a il numero di urti che i reagenti si scambiano
- ☐ b la sua equazione bilanciata
- ☐ c l'insieme degli stadi attraverso cui la reazione si compie
- ☐ d la variazione della velocità nel tempo

**9**

$\text{NO}_2$ , uno dei gas inquinanti dell'atmosfera, si produce per reazione tra l'ossigeno dell'aria e l' $\text{NO}$  presente nei gas di scarico degli autoveicoli:



$$K_c = 0,1 \text{ a } 1000^\circ\text{C}$$

Se l'equilibrio  $[\text{NO}] = [\text{NO}_2]$ , quale sarà il valore di  $[\text{O}_2]$ ?

- ☐ a) 0,1 mol/l  
☐ b) 10 mol/l  
☐ c) 1 mol/l

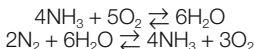
**10**

Con l'aumentare della temperatura le reazioni esotermiche vengono:

- ☐ a) favorite  
☐ b) sfavorite  
☐ c) non influenzate

**11**

Diminuendo la pressione, come si spostano gli equilibri delle seguenti reazioni in fase gassosa?



- ☐ a) entrambi a destra  
☐ b) il primo a destra, il secondo a sinistra  
☐ c) il primo a sinistra, il secondo a destra  
☐ d) entrambi a sinistra

**12**

Quali sono i fattori da cui dipende il valore della costante di equilibrio?

.....

#### RISPOSTE

1. c; 2. b; 3. c; 4. b; 5. c; 6. c; 7. b; 8. c; 9. b; 10. b; 11. b; 12. la natura chimica dei reagenti e prodotti e la temperatura.

# 13 Termodinamica e chimica

La **termodinamica** studia gli scambi di energia, sotto forma di **calore** e **lavoro**, tra **sistema** e **ambiente**. Mediante la definizione di alcune grandezze **funzioni di stato** (**energia interna**, **entalpia**, **entropia**, **energia libera**), la termodinamica stabilisce i **principi** in base ai quali è possibile valutare la **spontaneità o la non spontaneità delle trasformazioni chimiche**, e le **condizioni d'equilibrio** di un sistema chimico.

## 13.1 Alcuni concetti base di termodinamica

Per stabilire se una reazione chimica ha luogo spontaneamente oppure no occorre esaminarne gli aspetti energetici, cioè le variazioni di energia implicate nella trasformazione e i fattori che possono influire su tali variazioni. La forma di energia più diffusamente coinvolta nelle reazioni chimiche è il calore e la parte della chimica che si occupa di questi aspetti è la **termochimica**. La termochimica opera secondo i principi generali della **termodinamica**, la **scienza che stabilisce i concetti fondamentali per studiare i trasferimenti di energia, tra sistemi chimici o fisici, sotto forma di calore o lavoro**. Le basi della termodinamica poggiano sul primo e sul secondo principio (v. parr. 13.2 e 13.5).

Termochimica e termodinamica

Si definisce **sistema** l'**insieme dei corpi** (o il singolo corpo) **oggetto di indagine, distinto dall'ambiente**, che è *tutto ciò che si trova al di fuori del sistema*; sistema e ambiente sono separati da un **confine**, attraverso il quale si verificano gli scambi di energia e/o di materia. (Un sistema chimico può essere, per esempio, un cristallo di zolfo, una determinata massa d'acqua o un certo volume di una soluzione di cloruro di sodio a concentrazione nota, o una mole di gas). Un **sistema** è detto:

Sistema e ambiente

**chiuso**, se può scambiare con l'ambiente solo energia;  
**aperto**, se può scambiare con l'ambiente energia e materia;  
**isolato**, se non può scambiare con l'ambiente né materia né energia.

Lo **stato di un sistema** è definito dal valore delle grandezze che lo caratterizzano: **temperatura**, **pressione**, **volume** e **composizione**. Tali grandezze sono anche chiamate **variabili di stato**. Quando tali grandezze si mantengono costanti nel tempo il sistema si trova in uno **stato di equilibrio**; quando una o più di esse variano, varia lo stato del sistema, cioè avviene una **trasformazione di stato**, e tale tra-

Stato di un sistema  
Variabili di stato

Energia interna  
(una funzione di  
stato)

sformazione è indipendente dal cammino percorso dal sistema, cioè dal modo in cui esso si è trasformato.

Si definisce **energia interna**,  $U$ , di un sistema *la somma di tutte le energie, cinetica e potenziale, possedute dalle particelle che lo costituiscono*.

L'**energia cinetica** di un sistema di molecole è connessa ai diversi tipi di moto (di traslazione, di rotazione e di vibrazione) che possono compiere le molecole (l'**energia cinetica media** corrisponde all'**energia termica** del sistema; v. cap. 1).

L'**energia potenziale** di un sistema di molecole ne rappresenta l'**energia chimica** ed è connessa all'energia di legame intramolecolare (legami tra atomi) e intermolecolare (forze di van der Waals e legami a idrogeno).

## 13.2 Variazioni di energia interna. Il primo principio della termodinamica

In un sistema chiuso che subisce una trasformazione da uno stato 1 a uno stato 2 la sua energia interna subisce una variazione  $\Delta U$  data da:

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

$\Delta U$  rappresenta l'energia scambiata con l'ambiente (se l'energia è assorbita dall'ambiente,  $U_2 > U_1$ , se è ceduta all'ambiente  $U_2 < U_1$ ). Nel caso di una reazione chimica, avremo:

$$\Delta U = U_{\text{prodotti}} - U_{\text{reagenti}}$$

La variazione di energia interna dipende solo dallo stato iniziale e finale del sistema e non dal modo in cui è avvenuta la trasformazione: per questo **l'energia interna è una funzione di stato**. Mentre non è possibile conoscere il valore assoluto dell'energia interna di un sistema, si possono stabilire sperimentalmente le sue variazioni  $\Delta U$ . Tali variazioni possono verificarsi come scambi di *calore*,  $Q$  e/o di *lavoro*,  $L$  (v. riquadro 1):

$$\Delta U = Q + L \quad (1)$$

dove  $Q$  e  $L$  sono il calore e il lavoro che il sistema scambia con l'ambiente.

La relazione (1) è l'espressione matematica del **primo principio della termodinamica**, o **principio di conservazione dell'energia**: *la variazione di energia interna di un sistema è pari alla somma delle quantità di calore e di lavoro scambiate tra il sistema e l'ambiente*; ciò equivale ad affermare che *l'energia non si crea né si distrugge ma si conserva anche se può convertirsi da una forma a un'altra*.

Il primo principio  
della  
termodinamica, o  
principio di  
conservazione  
dell'energia

**1. Calore e lavoro** Il **lavoro**,  $L$ , è energia scambiata mediante rapporti meccanici (per esempio, se in una reazione chimica che avviene in un recipiente munito di pistone si formano prodotti gassosi, questi esercitano una pressione sul pistone, spingendolo verso l'esterno e producendo lavoro). Il **calore**,  $Q$ , è energia scambiata in virtù di un dislivello termico tra sistema e ambiente. Lavoro e calore sono pertanto **energie in transito**, ossia due modalità di trasferimento dell'energia da un corpo a un altro. Il valore di ciascuno di essi nel passaggio di un sistema da uno stato 1 a uno stato 2 dipende dal cammino percorso per cui **lavoro e calore non sono funzioni di stato**. La loro somma algebrica  $Q + L$  (si assume la convenzione di considerare positivi il calore e il lavoro *acquistati* dal sistema e negativi quelli *ceduti*) è invece indipendente dal cammino percorso: essa rappresenta la variazione di energia interna del sistema  $\Delta U = U_2 - U_1$  ( $U_2$  = energia interna dello stato 2,  $U_1$  = energia interna dello stato 1).

Il calore,  $Q$ , che viene scambiato tra sistema e ambiente nel corso delle reazioni chimiche è detto **calore di reazione** (rammentiamo, v. cap. 7, che una reazione è *esotermica* se avviene con liberazione di calore, *endotermica* se avviene con assorbimento di calore).

Calore di reazione

Una reazione chimica può comportare la scomparsa o la formazione di sostanze gassose, per cui un tipo di lavoro che può compiere un sistema chimico è connesso con l'espansione e la compressione dovuta alla pressione esterna. Se un gas si può espandere contro una pressione esterna  $P$  (è il caso di un gas contenuto, per esempio, in un recipiente chiuso munito di pistone mobile), il lavoro di espansione è dato da:

$$L = -P\Delta V$$

dove  $\Delta V$  è la variazione di volume provocata dall'espansione. Spesso questo tipo di lavoro è detto *lavoro pressione-volume*, o lavoro " $PV$ ". Se questo lavoro è l'unico che un sistema può compiere, possiamo riscrivere l'equazione (1) come:

$$\Delta U = Q - P\Delta V \quad (2)$$

Se applichiamo questa equazione a una reazione chimica che avviene in una bomba calorimetrica, quindi a volume costante, si avrà  $\Delta V = 0$  e  $P\Delta V = 0$ . Quindi, a *volume costante*:

$$\Delta U = Q - 0 = Q_V \quad (3)$$

Il calore di reazione misurato in una bomba calorimetrica è il calore di reazione a volume costante,  $Q_V$ , e corrisponde alla variazione di energia interna,  $\Delta U$ , della reazione.

La variazione di energia interna rappresenta il calore di reazione a volume costante

### 13.3 L'entalpia

Per tener conto della variazione di energia interna di un sistema chimico e del lavoro da esso compiuto sull'ambiente, è



utile introdurre una nuova *funzione di stato* detta **entalpia** ( $H$ ), legata all'energia interna dalla seguente espressione:

$$H = U + PV$$

Per trasformazioni a *pressione costante* la sua variazione sarà:

$$\Delta H = H_2 - H_1 = \Delta U + P\Delta V \quad (4)$$

Ma essendo (equazione 2):

$$\Delta H = Q - P\Delta H$$

si otterrà:

$$\Delta H = Q_p \quad (5)$$

La variazione di entalpia rappresenta il calore di reazione a pressione costante

La reazione (5) ci dice che **la variazione di entalpia di un sistema chimico (o entalpia di reazione) rappresenta il calore di reazione misurato a pressione costante**. Poiché le reazioni chimiche avvengono generalmente a pressione costante, si considera il calore scambiato pari alla variazione di entalpia, ossia alla differenza fra l'entalpia dei prodotti e dei reagenti:

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}}$$

Nelle *reazioni esotermiche* l'entalpia dei reagenti è maggiore di quella dei prodotti, per cui  $\Delta H < 0$ .

Nelle *reazioni endotermiche* l'entalpia dei prodotti è maggiore di quella dei reagenti, per cui  $\Delta H > 0$ .

La conoscenza dei valori di entalpia delle reazioni consente molte applicazioni pratiche, ma poiché l'entalpia dipende dalla pressione e dalla temperatura, è necessario per renderne confrontabili i valori, riferirsi alle entalpie determinate fissando *condizioni standard* (25 °C e 1 atm).

Si definisce **entalpia di formazione standard** (o calore di formazione standard) di un composto la variazione di entalpia, indicata come  $\Delta H_f^\circ$ , connessa alla formazione di una mole di composto a partire dagli elementi, in condizioni standard (v. tab. 13.1).

Poiché non è possibile misurare l'entalpia assoluta degli elementi, si è convenuto di assegnare a tutti gli elementi un'entalpia standard,  $H^\circ$ , uguale a zero.

Le relazioni  $\Delta U = Q_v$  (3) e  $\Delta H = Q_p$ , (5) consentono di mettere in relazione i calori specifici con le funzioni di stato  $U$  e  $H$ . Si definisce **calore specifico (c)** di una sostanza *la quantità di calore (espressa in calorie o in joule) necessaria per aumentare di 1 °C la temperatura di 1 g di sostanza*.

Il **calore specifico molare**, o **calore molare**, è il prodotto del calore specifico per la massa molare. Per i gas, il calore molare può avere due valori diversi a seconda che il calo-

Entalpia di formazione standard

Calore specifico

Calore specifico molare

re venga fornito a pressione costante ( $c_p$ ) o a volume costante ( $c_v$ ). Ossia:

$$c_p = \frac{Q_p}{\Delta t} = \frac{\Delta H}{\Delta t} \text{ e } c_v = \frac{Q_v}{\Delta t} = \frac{\Delta U}{\Delta t}$$

Applicando l'equazione di stato dei gas si dimostra che  $c_p - c_v = R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , cioè la differenza tra  $c_p$  e  $c_v$  rappresenta il lavoro per l'espansione di una mole del gas quando viene riscaldato di  $1^\circ \text{C}$  a pressione costante.

**Tabella 13.1**

ENTALPIE DI FORMAZIONE DI ALCUNI COMPOSTI INORGANICI ( $\Delta H_f^\circ$ , KJ/mol, a  $25^\circ \text{C}$  e 1 atm)

(g) = gas (l) = liquido (s) = solido

|                                    |          |                            |          |                                      |          |
|------------------------------------|----------|----------------------------|----------|--------------------------------------|----------|
| $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$  | - 241,83 | $\text{NO}_{2(\text{g})}$  | + 33,18  | $\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ | - 986,09 |
| $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$  | - 285,84 | $\text{NH}_{3(\text{g})}$  | - 46,11  | $\text{CaCO}_{3(\text{s})}$          | - 1206,9 |
| $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{g})}$ | - 136,30 | $\text{CO}_{(\text{g})}$   | - 110,53 | $\text{BaSO}_{4(\text{s})}$          | - 1473,2 |
| $\text{HCl}_{(\text{g})}$          | - 92,31  | $\text{CO}_{2(\text{g})}$  | - 393,51 | $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$  | - 824,2  |
| $\text{HBr}_{(\text{g})}$          | - 36,40  | $\text{AgCl}_{(\text{s})}$ | - 127,07 | $\text{CuO}_{(\text{s})}$            | - 157,3  |
| $\text{HI}_{(\text{g})}$           | + 26,48  | $\text{AgBr}_{(\text{s})}$ | - 100,37 | $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{s})}$   | - 168,6  |
| $\text{SO}_{2(\text{g})}$          | - 296,83 | $\text{AgI}_{(\text{s})}$  | - 62,38  | $\text{ZnO}_{(\text{s})}$            | - 348,3  |
| $\text{H}_2\text{S}_{(\text{g})}$  | - 20,63  | $\text{CaO}_{(\text{s})}$  | - 635,09 | $\text{ZnS}_{(\text{s})}$            | - 203,0  |

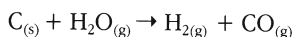
### 13.4 La legge di Hess

Le entalpie di reazione in condizioni standard vengono indicate con  $\Delta H^\circ$ . Quando non è possibile determinare sperimentalmente il  $\Delta H_f^\circ$  di un composto o il  $\Delta H^\circ$  di una reazione, si può applicare la **legge di Hess**: *il  $\Delta H^\circ$  di una reazione chimica è dato dalla differenza tra la sommatoria dei  $\Delta H_f^\circ$  dei prodotti e la sommatoria dei  $\Delta H_f^\circ$  dei reagenti, essendo ciascun  $\Delta H_f^\circ$  moltiplicato per il coefficiente stechiometrico di reazione, cioè:*

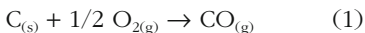
La legge di Hess (dal nome del chimico russo G.H. Hess, 1802-1850)

$$\Delta H^\circ_{\text{reazione}} = \sum \Delta H_f^\circ_{\text{prodotti}} - \sum \Delta H_f^\circ_{\text{reagenti}}$$

Le applicazioni della legge di Hess, numerose e di grande importanza pratica, si basano sulla proprietà di funzione di stato dell'entalpia dei sistemi, per cui il  $\Delta H^\circ$  di una trasformazione non dipende dal cammino percorso. Si può sempre immaginare, infatti, di passare da uno stato 1 a uno stato 2 di un sistema chimico attraverso reazioni intermedie che consentono il calcolo del  $\Delta H_f^\circ$  di alcuni composti o del  $\Delta H^\circ$  di reazione, quando questi non possono essere determinati per via diretta. Per esempio, si calcoli il  $\Delta H^\circ$  della reazione:

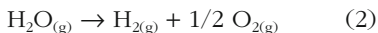


sapendo che per la reazione:



$$\Delta H_1^\circ = -110,53 \text{ KJ}$$

e che per la reazione:



$$\Delta H_2^\circ = 241,83 \text{ KJ}$$

Poiché la reazione desiderata si ottiene sommando la (2) alla (1), il  $\Delta H^\circ$  della reazione in esame si calcola con la stessa operazione, cioè:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ = (-110,53 + 241,83) \text{ KJ} = 131,30 \text{ KJ}$$

### 13.5 Spontaneità, entropia e secondo principio della termodinamica

Processi spontanei  
e processi non  
spontanei

La realtà quotidiana offre tantissimi esempi di **processi spontanei** e di **processi non spontanei**: è spontaneo il passaggio del calore da un corpo caldo a un corpo freddo e non è spontaneo il passaggio inverso; un gas si espande spontaneamente in tutto il volume a sua disposizione, ma non è spontanea la sua compressione; sono spontanee alcune reazioni chimiche, per esempio, l'arrugginimento del ferro all'aria e non è spontanea la decomposizione dell'acqua nei suoi elementi.

In un processo spontaneo il sistema *cede energia libera all'ambiente*; un processo non spontaneo avviene invece *forrendo energia libera al sistema* a spese dell'ambiente. I processi spontanei mettono a disposizione dell'uomo energia utilizzabile. I processi non spontanei invece possono essere realizzati solo compiendo un lavoro o fornendo energia.

Data l'importanza dei processi spontanei è necessario conoscere i fattori che li favoriscono. Molto spesso quando una trasformazione abbassa l'energia di un sistema (trasformazione esotermica, in cui  $\Delta H < 0$ ), essa *tende* ad avvenire spontaneamente, ma non tutte le trasformazioni esotermiche sono spontanee; viceversa, sono spontanee alcune trasformazioni endotermiche (in cui  $\Delta H > 0$ ).

Disordine ed  
entropia

Evidentemente una diminuzione di energia, in termini di entalpia, non è il solo fattore che determina se una trasformazione procede spontaneamente. Vi è infatti un altro fattore che influisce sulla spontaneità di una trasformazione e questo fattore è connesso alla possibilità che un sistema, trasformandosi, si porti in uno stato di maggiore *disordine*. Un cristallo di cloruro di sodio (NaCl) è, per esempio, una struttura altamente ordinata. Come sappiamo la dissoluzione in acqua del cloruro di sodio è un processo spontaneo, e tut-

tavia avviene con assorbimento di calore, cioè è endotermico: ciò si verifica perché l'aumento di disordine che si determina quando le particelle di sale si dissociano in ioni mescolandosi con il solvente compensa il bilancio energetico sfavorevole.

È un fatto universale che tutto ciò che comporta un aumento di disordine avviene con più probabilità di ciò che determina un aumento di ordine. Possiamo capirne la ragione osservando la **stretta relazione che esiste tra il disordine e la probabilità statistica**. Supponiamo, per esempio, di avere 10 carte dello stesso seme sistemate in progressione numerica da 1 a 10. Questa sequenza delle carte è altamente ordinata. Ora, se buttiamo le carte in aria ci sono migliaia di possibilità che si riuniscano in una sequenza disordinata, mentre c'è una sola possibilità che si raggruppino ancora nella loro sequenza originale. Sulla base della pura probabilità, quindi, una sequenza disordinata è molto più probabile di una ordinata.

Il *grado di disordine* di un sistema è espresso da una funzione di stato termodinamica chiamata **entropia** (simbolo,  $S$ ), che in termini di termodinamica statistica è espressa dalla seguente relazione (**principio di Boltzmann**):

$$S = K \ln W$$

dove  $K$  è una costante (detta *costante di Boltzmann*) e  $W$  rappresenta la probabilità che un dato stato macroscopico ha di verificarsi (tale probabilità dipende dal numero di stati microscopici che realizzano un dato stato macroscopico). Il secondo principio della termodinamica può essere così espresso: l'universo, tramite le trasformazioni spontanee tende verso lo stato più probabile, che è quello di massimo disordine, cioè di massima entropia.

Matematicamente, la variazione di entropia ( $\Delta S$ ) è misurata dal seguente rapporto:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

dove  $Q_{\text{rev}}$  è la quantità di calore scambiata da un sistema reversibilmente con l'ambiente e  $T$  è la temperatura assoluta del sistema. In un processo di riscaldamento reversibile, un piccolo cambiamento nella temperatura può far procedere il processo in una direzione o in quella opposta (dal sistema all'ambiente o dall'ambiente al sistema). In generale, nell'ambito della termodinamica una **trasformazione è detta reversibile quando può essere invertita da variazioni infinitesimali di un parametro (temperatura, pressione, volume, composizione)**.

Il secondo principio della termodinamica può essere così espresso:

$$\Delta S_{\text{totale}} = \Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{ambiente}} \geq 0$$

Disordine e probabilità statistica

L'entropia misura il grado di disordine di un sistema

Il secondo principio della termodinamica

cioè la *variazione totale di entropia* ( $\Delta S_{\text{totale}}$ ) è maggiore di 0 nelle trasformazioni spontanee (trasformazioni irreversibili) e uguale a 0 nelle trasformazioni reversibili.

Per un sistema chimico,  $\Delta S$  è data da:

$$\Delta S_{\text{sistema}} = S_{\text{prodotti}} - S_{\text{reagenti}}$$

Un altro enunciato del secondo principio

e il secondo principio della termodinamica può anche essere espresso in una nuova forma *nelle trasformazioni spontanee a una data temperatura, la variazione di entropia del sistema è maggiore del rapporto fra calore e temperatura assoluta*  $\Delta S > \frac{Q_{\text{irr}}}{T}$ .

Il secondo principio della termodinamica può essere enunciato in altri modi oltre quelli sopra riportati, che sono tra di loro equivalenti e che pongono delle condizioni alla possibilità di convertire il calore in lavoro. Uno degli enunciati più comuni afferma che “**non è possibile trasformare integralmente il calore in lavoro**”.

### 13.6 Il terzo principio della termodinamica

Il terzo principio della termodinamica

Il **terzo principio della termodinamica**, noto come **principio di Nernst**, afferma che **allo zero assoluto l'entropia di un cristallo puro è uguale a zero**:

$$S = 0 \text{ quando } T = 0 \text{ K}$$

Il terzo principio consente di determinare i valori assoluti dell'entropia. Poiché conosciamo il punto in cui l'entropia ha valore zero, si può determinare la reale quantità di entropia che una sostanza possiede a una temperatura superiore a 0 K. Se l'entropia di una mole di una sostanza è determinata alla temperatura di 298 K (25 °C) e alla pressione di 1 atm, è chiamata **entropia standard** ( $S^\circ$ ) espressa in cal/K o joule/K. Una volta note le entropie di diverse sostanze possiamo calcolare la **variazione di entropia standard** ( $\Delta S^\circ$ ), per le reazioni chimiche:

$$\Delta S^\circ = \sum S^\circ_{\text{prodotti}} - \sum S^\circ_{\text{reagenti}}$$

dove  $S^\circ$  per ciascuna specie è moltiplicato per il coefficiente stechiometrico di reazione. Il  $\Delta S^\circ_f$  (*entropia standard di formazione di un composto*) si ricava dai valori di  $S^\circ$ .

### 13.7 Energia libera. Equilibrio chimico

La condizione di reversibilità o irreversibilità di una trasformazione formulata dal secondo principio nella forma:

$$\Delta S_{\text{tot.}} = \Delta S_{\text{sist.}} + \Delta S_{\text{amb.}} \geq 0$$

può essere espressa in funzione della variazione dell'entalpia e dell'entropia del sistema tra due stati 1 e 2. Infatti, il  $\Delta S_{\text{amb.}}$  è il rapporto fra il calore che l'ambiente scambia con

il sistema alla temperatura  $T$  e tale temperatura. A pressione costante, tale calore è uguale al  $\Delta H$  del sistema cambiato di segno. Pertanto il II principio si può riscrivere come:

$$\Delta S_{\text{tot.}} = \Delta S_{\text{sist.}} - \frac{\Delta H_{\text{sist.}}}{T} \geq 0$$

Moltiplicando ambo i membri per  $-T$  e, conseguentemente, cambiando il segno della disuguaglianza, si ha:

$$-T\Delta S_{\text{tot.}} = -T\Delta S_{\text{sist.}} + \Delta H_{\text{sist.}} \leq 0$$

Ponendo:

$$-T\Delta S_{\text{tot.}} = \Delta G = G_2 - G_1$$

si ha:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

$\Delta G$  è la variazione di una funzione di stato, chiamata **energia libera di Gibbs ( $G$ )**, quando il sistema passa da uno stato iniziale 1 a uno stato finale 2 a temperatura  $T$  e a pressione costante. L'introduzione della funzione di stato **energia libera**, definita dalla relazione:

$$G = H - TS$$

L'energia libera di Gibbs (dal nome del chimico statunitense J.W. Gibbs, 1839-1903)

consente di riscrivere il II principio in termini di grandezze termodinamiche che si riferiscono al solo sistema. La reversibilità (stato d'equilibrio) o irreversibilità (spontaneità) di una trasformazione sono espresse dalla condizione:  $\Delta G \leq 0$ . Per  $\Delta G < 0$ , la trasformazione è spontanea; per  $\Delta G = 0$  il sistema è all'equilibrio; per  $\Delta G > 0$  la trasformazione non è spontanea. L'energia libera, espressa in funzione dell'entalpia e dell'entropia del sistema, tiene conto della tendenza dei sistemi a evolvere spontaneamente verso stati di minima energia e massima entropia (massimo disordine). Le trasformazioni spontanee sono favorite dal segno  $-$  del  $\Delta H$  e dal segno  $+$  del termine  $T\Delta S$ . Nei casi in cui uno dei segni sia sfavorevole alla spontaneità, il segno  $\Delta G$  dipende dal peso relativo dei due termini. Quando entrambi i segni sono sfavorevoli, la trasformazione non è spontanea (v. fig. 13.1).

**Figura 13.1**

$\Delta H$

|            |   | $\Delta H$                              |                                     |
|------------|---|---|-------------------------------------|
|            |   | +                                       | -                                   |
| $\Delta S$ | + | Spontanea soltanto per $T$ alta         | Spontanea per tutti i valori di $T$ |
|            | - | Non spontanea per tutti i valori di $T$ | Spontanea soltanto per $T$ bassa    |

Effetti del segno di  $\Delta H$  e  $\Delta S$  sulla spontaneità di una trasformazione.

Energia libera  
molare standard

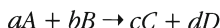
**L'energia libera molare standard** di una specie chimica è l'*energia libera di formazione*  $\Delta G_f^\circ$  di una mole di composto nel suo stato standard a partire dagli elementi, anch'essi nel loro stato standard (e ai quali in queste condizioni viene attribuita un'energia libera standard uguale a zero). La variazione di energia libera standard  $\Delta G^\circ$  di una reazione è espressa dalla relazione:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Il  $\Delta G$  è la misura del **lavoro massimo** ottenibile da un processo spontaneo, se questo fosse condotto in condizioni di reversibilità. In pratica, nelle trasformazioni reali il lavoro utilizzabile è sempre inferiore al  $\Delta G$  della trasformazione e tanto più si avvicina a esso quanto più la trasformazione viene realizzata in condizioni che si avvicinano alla reversibilità.

Per una generica reazione:

Isoterma di  
reazione ed  
equilibrio chimico



la variazione di energia libera è data dalla seguente espressione (detta **isoterma di reazione**):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

dove il rapporto sotto logaritmo  $\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$  ha la forma del-

la costante d'equilibrio, ma i valori delle concentrazioni, espresse in moli/litro,  $[C]$ ,  $[D]$ ,  $[A]$ ,  $[B]$  si riferiscono a un determinato istante durante lo svolgersi della reazione. Man mano che il sistema evolve verso l'equilibrio, il valore del  $\Delta G$  si avvicina a zero. All'equilibrio,  $\Delta G = 0$  e le concentrazioni di prodotti e reagenti sono quelle di equilibrio, per cui:

$$\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_c \text{ ossia: } 0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_c$$

$$\text{da cui } \Delta G^\circ = -RT \ln K_c = -2,3 RT \lg K_c$$

Il  $\Delta G^\circ$ , ricavabile, mediante i valori tabulati di  $\Delta G_f^\circ$  dalla relazione:  $\Delta G^\circ = \sum \Delta G_{f \text{ prodotti}}^\circ - \sum \Delta G_{f \text{ reagenti}}^\circ$  (dove ciascun  $\Delta G_f^\circ$  è moltiplicato per il coefficiente stechiometrico di reazione), è una costante, per una determinata reazione, che dipende dalla natura chimica di reagenti e prodotti.

Il suo valore numerico consente di valutare quantitativamente la spontaneità della reazione. La relazione tra il  $\Delta G^\circ$  e la costante d'equilibrio  $K_c$  conferma quanto è espresso dalla legge di azione di massa di Guldberg e Waage (v. cap. 12) e la dipendenza del  $K_c$  dalla temperatura.

## GLOSSARIO

**Energia interna ( $U$ ).** La somma di tutte le energie possedute dalle particelle di un sistema.

**Sistema.** La parte dell'universo che si vuole esaminare.

**Ambiente.** Tutto ciò che è al di fuori del sistema.

**Lavoro e calore.** Energie in transito.

**I principio della termodinamica.** "L'energia non si può né creare né distruggere".  $\Delta U = Q + L$

**Entalpia ( $H$ ).** Funzione di stato:  $H = U + PV$

**Condizioni standard.**  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ .

**II principio della termodinamica.** "Non è possibile trasformare integralmente il calore in lavoro".

$$\Delta S_{\text{tot.}} = \Delta S_{\text{sist.}} + \Delta S_{\text{amb.}} \geq 0$$

**Entropia ( $S$ ).** Funzione di stato. La sua variazione  $\Delta S$  è misurata dal calore scambiato reversibilmente alla temperatura  $T$ :

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$$

**III principio.** "L'entropia di un cristallo puro allo zero assoluto è uguale a zero".

**Energia libera ( $G$ ).** Funzione di stato:

$$G = H - TS.$$

**Processi reversibili.**  $\Delta G = 0$  (equilibrio)

**Processi spontanei.**  $\Delta G < 0$

**Costante d'equilibrio.**  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_c$

## Test di verifica

1

Il  $\Delta U$  di un sistema quando passa da uno stato 1 a uno stato 2

- ☐ a) dipende dal cammino percorso
- ☐ b) è uguale in ogni caso al calore scambiato con l'ambiente
- ☐ c) è uguale al calore scambiato con l'ambiente quando la trasformazione avviene a volume costante
- ☐ d) è ricavabile dai valori assoluti dell'energia interna del sistema

3

Il calore

- ☐ a) è l'energia termica che un sistema possiede a una data temperatura
- ☐ b) è energia che si trasmette da un corpo più caldo a uno più freddo
- ☐ c) è comunque integralmente trasformabile in lavoro
- ☐ d) è indipendente dal tipo di trasformazione subita dal sistema

2

Il lavoro prodotto da un sistema

- ☐ a) è l'energia che esso possiede
- ☐ b) è una funzione di stato
- ☐ c) dipende dal cammino percorso
- ☐ d) è uguale al calore che il sistema preleva dall'ambiente

4

L'entalpia di un sistema

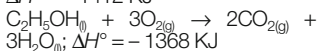
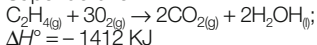
- ☐ a) subisce variazioni diverse a seconda del cammino percorso tra due dati stati
- ☐ b) è uguale al calore scambiato dal sistema con l'ambiente
- ☐ c) in una trasformazione a pressione costante varia di una quantità  $\Delta H$  uguale al calore scambiato dal sistema con l'ambiente
- ☐ d) non dipende dalla temperatura



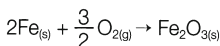
**5**

L'etanolo ( $C_2H_5OH$ ) si ottiene industrialmente dalla reazione con l'acqua dell'etilene ( $C_2H_4$ ). Calcolare il valore del  $\Delta H^\circ$  per la reazione  $C_2H_{4(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow C_2H_5OH_{(l)}$

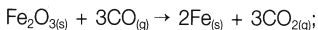
Sapendo che:

**6**

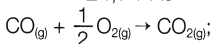
Calcolare il valore di  $\Delta H^\circ$  in kilojoule per la reazione:



sapendo che:



$$\Delta H^\circ = -24,74 \text{ KJ}$$



$$\Delta H^\circ = -282,98 \text{ KJ}$$

**7**

Nel passaggio dallo stato solido allo stato liquido alla temperatura di fusione di una data specie:

- ☐ a l'entropia aumenta
- ☐ b l'energia libera aumenta
- ☐ c l'entropia diminuisce
- ☐ d l'energia libera diminuisce
- ☐ e l'energia libera non varia
- ☐ f è vera sia l'affermazione a. che la d.
- ☐ g è vera sia l'affermazione a. che la e.

**8**

Stabilire se la seguente reazione  $NH_4Cl_{(s)} \rightarrow NH_{3(g)} + HCl_{(g)}$  è spontanea in condizioni standard, sapendo che  $\Delta G_f^\circ$  per  $NH_4Cl_{(s)}$ ,  $NH_{3(g)}$  e  $HCl_{(g)}$  sono, rispettivamente, pari a  $-202,87 \text{ kJ/mol}$ ,  $-16,45 \text{ kJ/mol}$  e  $-95,30 \text{ kJ/mol}$ .

**9**

Calcolare la variazione di energia libera standard  $\Delta G^\circ$  per la reazione  $CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \rightarrow CaCO_{3(s)}$  e precisarne la spontaneità.  $\Delta G_f^\circ$  per  $CaO_{(s)}$ ,  $CO_{2(g)}$ ,  $CaCO_{3(s)}$  sono, rispettivamente, pari a  $-604,03 \text{ kJ/mol}$ ,  $-394,36 \text{ kJ/mol}$  e  $-1128,8 \text{ kJ/mol}$ .

**10**

Calcolare la costante di equilibrio  $K_c$  per la reazione  $CH_{4(g)} + 2O_{2(g)} \rightarrow CO_{2(g)} + 2H_2O_{(g)}$ .  $\Delta G_f^\circ$  per  $CH_{4(g)}$ ,  $CO_{2(g)}$  e  $H_2O_{(g)}$  sono, rispettivamente,  $-50,72 \text{ kJ/mol}$ ,  $-394,36 \text{ kJ/mol}$  e  $-228,57 \text{ kJ/mol}$ .

# RISPOSTE

1. c; 2. c; 3. b; 4. c; 5.  $\Delta H^\circ = -44 \text{ KJ}$ ; 6.  $\Delta H^\circ = -824,20 \text{ KJ}$ ; 7. g; 8. no, perché  $\Delta G^\circ = +91,1 \text{ KJ}$ ; 9.  $\Delta G^\circ = -130,41 \text{ KJ/mol}$ ; la reazione è spontanea; 10.  $K_c = 2 \cdot 10^{140}$ .

# 14 Acidi e basi. Equilibri ionici in soluzione

Gli equilibri ionici in soluzione sono equilibri omogenei relativi a reazioni **acido-base**.

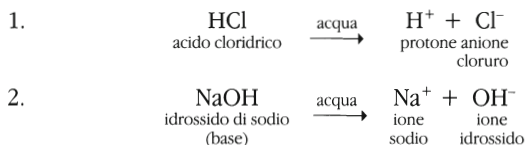
La prima definizione di acidi e basi di tipo generale è inquadrata nella teoria di **Arrhenius** che fu elaborata attraverso lo studio della dissociazione degli elettroliti in soluzione acquosa. Il concetto di acido e base fu poi approfondito e ampliato dalla **teoria di Brønsted-Lowry** e dalla **teoria di Lewis**, che fornirono una descrizione più generale del comportamento di una sostanza come acido o come base, indipendentemente dal tipo di solvente. Fanno parte dei sistemi acido-base i sali che subiscono reazioni di **idrolisi** e le **soluzioni tampone**. Sono equilibri eterogenei, definiti dal **prodotto di solubilità**, quelli che si stabiliscono tra soluzioni sature di elettroliti poco solubili e il loro corpo di fondo.

## 14.1 Dalla teoria di Arrhenius alla teoria di Brønsted-Lowry

Gli **acidi** e le **basi** costituiscono due fondamentali classi di elettroliti, il cui comportamento, per la prima volta inquadrato scientificamente nella *teoria di Arrhenius*, fu in seguito oggetto di ulteriori interpretazioni – la *teoria di Brønsted-Lowry* e la *teoria di Lewis* (v. par. 14.2) – che determinarono un ampliamento in termini sempre più generali del concetto di “acidità-basicità”.

La **teoria acido-base di Arrhenius**, formulata dal chimico svedese S. Arrhenius (1859-1927) nell'ambito della sua *teoria della dissociazione elettrolitica* (v. cap. 11), definisce *acidi i composti che in soluzione acquosa liberano ioni idrogeno o protoni ( $H^+$ )* (reazione 1) e *basi i composti che liberano ioni idrossido (o ossidrilico) ( $OH^-$ )* (reazione 2):

La teoria di Arrhenius (1887)

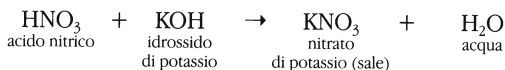


Sono **acidi monoprotici** (o monobasici) quelli che danno un solo ione  $H^+$  (per esempio, l'acido nitrico,  $\text{HNO}_3$ , l'acido ipocloroso,  $\text{HClO}$ ), **acidi poliprotici** (o polibasici) quelli che danno più di uno ione  $H^+$  (l'acido solforico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , è

diprotico, l'acido fosforico,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , è triprotico). Analogamente le **basi possono essere monoacide** (idrossido di potassio,  $\text{KOH}$ ) o **poliacide** (l'idrossido di calcio,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , è biacido) a seconda del numero di ioni  $\text{OH}^-$  che liberano in soluzione acquosa.

Reazioni di neutralizzazione

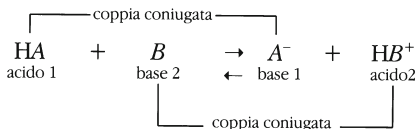
Le reazioni tra un acido e una base si chiamano **reazioni di neutralizzazione** e portano alla formazione di un sale e di acqua (v. cap. 7). Per esempio:



(La neutralizzazione avviene di fatto tra gli ioni  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  che reagiscono tra loro formando acqua). La teoria di Arrhenius presenta dei limiti: essa considera *solo soluzioni acquose* e, inoltre, non spiega perché composti come l'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ), privi di ioni idrossido, si comportano come basi. In seguito il chimico danese J. Brønsted (1879-1947) e il chimico inglese T. Lowry (1874-1936), indipendentemente, formularono una interpretazione più ampia degli acidi e delle basi, mettendo in luce la stretta interdipendenza dei concetti di acidità e basicità.

La teoria di Brønsted-Lowry (1923)

**La teoria acido-base di Brønsted-Lowry definisce acido un composto in grado di cedere uno o più protoni a una base, e base un composto in grado di accettare uno o più protoni ceduti da un acido.** In altre parole le proprietà acide di una specie si manifestano soltanto in presenza di una specie che può comportarsi da base e viceversa, secondo lo schema:



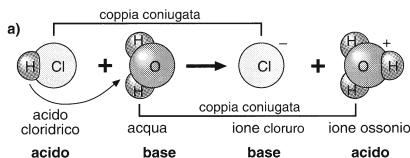
Coppie coniugate acido-base

dove  $\text{acido}_1$ - $\text{base}_1$  e  $\text{base}_2$ - $\text{acido}_2$  costituiscono due **coppie coniugate acido-base**. Le due forme coniugate di una coppia differiscono per uno ione  $\text{H}^+$ . La definizione di acidi e basi data da Arrhenius implica la presenza dell'acqua come solvente, mentre la *definizione di Brønsted-Lowry prescinde dalla presenza di acqua* e inquadra il concetto di acido e base non in senso assoluto, ma in funzione delle circostanze: una sostanza infatti può comportarsi da *acido* in presenza di un acido più debole (che agisce da base) e da *base* in presenza di un acido più forte.

Esempi di reazioni acido-base di Brønsted-Lowry

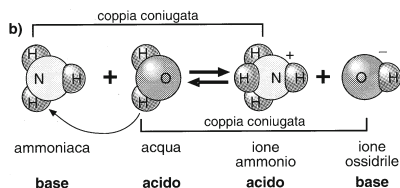
Un acido, per esempio, l'*acido cloridrico*,  $\text{HCl}$ , in soluzione acquosa si comporta come tale perché è l'acqua stessa che funge da base (accettando il protone e formando lo ione ossonio,

$\text{H}_3\text{O}^+$ ; di fatto, in soluzione i protoni non esistono liberi, ma si legano per attrazione elettrostatica alle molecole d'acqua):



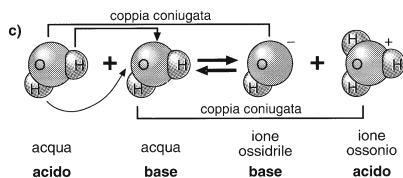
L'ammoniaca,  $\text{NH}_3$ , pur non contenendo ioni idrossido, si comporta come una base; essa, infatti, reagendo con acqua (che funge in questo caso da acido), ne accetta un protone, trasformandosi nel suo acido coniugato ione ammonio,  $\text{NH}_4^+$ ; l'acqua, invece, cedendo un protone, si trasforma nella sua base coniugata ione idrossido:

Ammoniaca



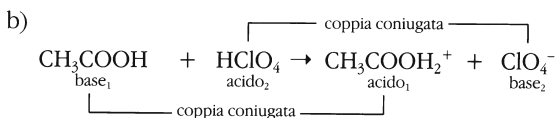
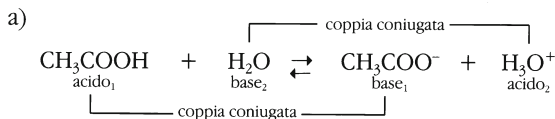
L'acqua, in quanto può comportarsi da acido o da base, secondo le circostanze, è un composto anfotero (v. più avanti):

Acqua



Un esempio che dimostra chiaramente come uno stesso composto possa comportarsi da acido o da base a seconda della specie con cui reagisce riguarda l'*acido acetico* ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ):

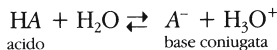
Acido acetico



La forza di un acido o di una base è correlata al suo grado di dissociazione in soluzione acquosa

Nella reazione a) l'acido acetico si comporta da acido perché l'acqua è un acido più debole; nella reazione b) l'acido acetico si comporta da base perché l'acido perclorico,  $\text{HClO}_4$ , è un acido più forte.

**La forza degli acidi e delle basi** è definita dai criteri generali descritti nel capitolo 11 a proposito della forza degli elettroliti. Un elettrolita (e quindi un acido o una base) è *forte* quando in soluzione acquosa può considerarsi completamente dissociato in ioni; un elettrolita (e quindi un acido o una base) è *debole* quando la sua dissociazione è parziale, perché *si stabilisce un equilibrio dinamico* tra la parte dissociata e la parte indissociata. Secondo la teoria di Brønsted-Lowry, un acido è rappresentabile con la seguente equazione di equilibrio:

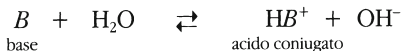


Nel caso di un **acido forte**, questo equilibrio può considerarsi tutto spostato a destra (un acido forte è coniugato con una base debole, che ha cioè scarsa tendenza ad acquistare ioni  $\text{H}^+$ ). Negli altri casi, la reazione di dissociazione è bilanciata da quella, inversa, di ricombinazione. Ciò significa che in soluzione sono presenti contemporaneamente ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{A}^-$  e molecole HA indissociate. A seconda che la parte indissociata sia più o meno grande rispetto a  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{A}^-$  si parla di **acidi medio-forti, deboli, molto deboli e debolissimi**. In accordo con la legge di azione di massa, si può osservare sperimentalmente che, in condizioni di equilibrio, il seguente rapporto, a una data temperatura, si mantiene costante:

La costante di acidità o di dissociazione acida  $K_a$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{base coniugata}]}{[\text{acido}]} = \text{cost.}, \text{ cioè: } \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a$$

dove le parentesi quadre indicano le concentrazioni (in moli su litro o mol/l) delle varie specie e  $K_a$  è detta **costante di acidità, costante di ionizzazione acida o costante di dissociazione acida**. Il valore  $K_a$  è una misura della forza di un acido: indica, in pratica, *quanto la reazione di dissociazione sia più o meno spostata verso la formazione degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{A}^-$*  (v. tab. 14.1). Gli stessi ragionamenti si applicano a una base:




Costante di basicità  $K_b$

Per le basi forti l'equilibrio è completamente spostato a destra. Nel caso di basi medio-forti, deboli, molto deboli e debolissime si perviene alla definizione di una **costante di basicità, costante di ionizzazione basica o di dissociazione basica,  $K_b$**  (che ha lo stesso significato di  $K_a$ ):

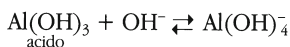
$$K_b = \frac{[\text{HB}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

**Tabella 14.1**  
VALORI DI  $K_a$  PER GLI ACIDI

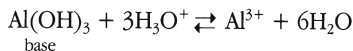
|  | nome                 | formula                           | $K_a$ (25 °C)        |
|--|----------------------|-----------------------------------|----------------------|
| <br>FORZA DEGLI ACIDI CRESCENTE | acido perclorico     | $\text{HClO}_4$                   | grande               |
|  | acido iodidrico      | $\text{HI}$                       | grande               |
|  | acido bromidrico     | $\text{HBr}$                      | grande               |
|  | acido solforico      | $\text{H}_2\text{SO}_4$           | grande               |
|  | acido cloridrico     | $\text{HCl}$                      | grande               |
|  | acido nitrico        | $\text{HNO}_3$                    | grande               |
|  | IONE IDRONIO         | $\text{H}_3\text{O}^+$            | —                    |
|  | acido solforoso      | $\text{H}_2\text{SO}_3$           | $1,2 \cdot 10^{-2}$  |
|  | acido fosforico      | $\text{H}_3\text{PO}_4$           | $7,1 \cdot 10^{-3}$  |
|  | acido nitroso        | $\text{HNO}_2$                    | $7,1 \cdot 10^{-4}$  |
|  | acido fluoridrico    | $\text{HF}$                       | $6,8 \cdot 10^{-4}$  |
|  | acido formico        | $\text{HCHO}_2$                   | $1,8 \cdot 10^{-4}$  |
|  | acido acetico        | $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ | $1,8 \cdot 10^{-5}$  |
|  | acido carbonico      | $\text{H}_2\text{CO}_3$           | $4,5 \cdot 10^{-7}$  |
|  | acido solfidrico     | $\text{H}_2\text{S}$              | $9,5 \cdot 10^{-8}$  |
|  | acido ipocloroso     | $\text{HOCl}$                     | $3,0 \cdot 10^{-8}$  |
|  | ione ammonio         | $\text{NH}_4^+$                   | $5,7 \cdot 10^{-10}$ |
|  | ione bicarbonato     | $\text{HCO}_3^-$                  | $4,7 \cdot 10^{-11}$ |
|  | ione idrogenosolfuro | $\text{SH}^-$                     | $1 \cdot 10^{-19}$   |
|  | ACQUA                | $\text{H}_2\text{O}$              | $1 \cdot 10^{-14}$   |
|  | ione idrossido       | $\text{OH}^-$                     | $1 \cdot 10^{-36}$   |

In termini di acidi-basi di Brønsted-Lowry, possiamo dire che in generale **più forte è l'acido, più debole è la sua base coniugata** (ossia tanto più l'acido tende a cedere il protone, tanto più debolmente la sua base coniugata tende ad accettarlo). Analogamente, **più forte è una base, più debole è il suo acido coniugato**.

Sono detti **anfoteri** i composti che in soluzione acquosa possono comportarsi sia come acidi sia come basi. Per esempio, l'idrossido di alluminio,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , in presenza di una base ( $\text{OH}^-$ ) si comporta come acido (sciogliendosi nella soluzione basica):



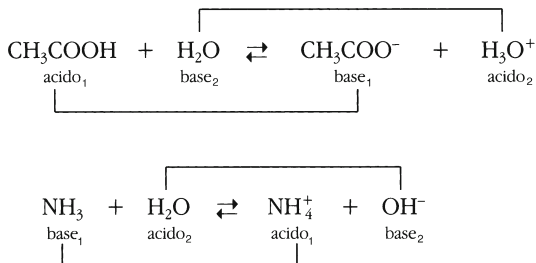
mentre in presenza di un acido ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) si comporta come base (sciogliendosi nella soluzione acida):



L'acqua è un composto anfotero per eccellenza, come mostrano le seguenti reazioni con acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e con ammoniacale ( $\text{NH}_3$ ):

Secondo la teoria di Brønsted-Lowry un acido forte è coniugato a una base debole e viceversa

Elettroliti anfoteri

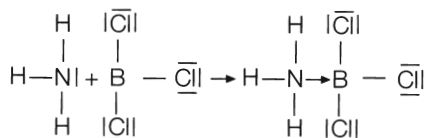


## 14.2 La teoria di Lewis

La teoria di Lewis (1916)

Secondo la **teoria di Lewis**, formulata dal chimico statunitense G. Lewis (1875-1946) nel 1916 ma accettata solo nel 1938, *per acido si intende una specie capace di accettare una coppia di elettroni o doppietto elettronico* (da una base) *formando un legame dativo*; *per base si intende una specie capace di donare un doppietto elettronico* (a un acido) *formando un legame dativo*. La teoria di Lewis è più generale di quella di Brønsted-Lowry.

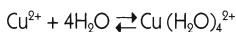
Esempio:



L'ammoniaca,  $\text{NH}_3$ , è una base di Lewis, il tricloruro di boro,  $\text{BCl}_3$ , è un acido di Lewis (v. riquadro 1). Le reazioni acido-base di Lewis non richiedono né la presenza di un solvente (teoria di Arrhenius) né la presenza del protone (teoria di Brønsted-Lowry).

### 1. La teoria di Lewis e la formazione di ioni complessi

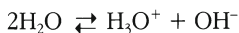
Gli ioni dei metalli di transizione quando formano "**ioni complessi**" (ioni composti da più specie semplici) si comportano da acidi di Lewis. Per esempio, lo ione rame (II),  $\text{Cu}^{2+}$ , in soluzione acquosa accetta quattro doppietti elettronici, ciascuno proveniente da una molecola di acqua,  $\text{H}_2\text{O}$ , secondo la reazione:



Lo ione  $\text{Cu}^{2+}$  si comporta da acido di Lewis e l'acqua si comporta da base di Lewis.

## 14.3 Prodotto ionico dell'acqua. pH

Le misure di conducibilità dell'acqua chimicamente pura indicano che, seppure in misura ridottissima, in essa sono presenti ioni. Tenendo presenti le sue proprietà anfotere, l'equilibrio di dissociazione (o di autoionizzazione) dell'acqua è:



definito dalla costante di equilibrio  $K_c$ :

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Poiché nell'acqua pura  $[\text{H}_2\text{O}]$  ha un valore costante, si può scrivere  $K_c \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$  dove  $K_w$  è una nuova costante, chiamata **prodotto ionico dell'acqua**. Il valore di  $K_w$  a 25 °C è:

Il prodotto ionico dell'acqua,  $K_w$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

da cui in acqua pura:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

Il valore della costante  $K_w$  deve essere soddisfatto sia in acqua pura che in qualsiasi tipo di soluzione acquosa, ossia qualunque sia la provenienza degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$ .

Per  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} > [\text{OH}^-]$ , la soluzione è **acida**;

per  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ , la soluzione è **neutra**;

per  $[\text{H}_3\text{O}^+] < 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} < [\text{OH}^-]$ , la soluzione è **basica**.

L'acidità, la neutralità, la basicità di una soluzione acquosa vengono espresse per comodità di calcolo in termini di **pH**, *ossia del logaritmo negativo, in base 10, della concentrazione molare degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$* :

Il concetto di pH

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+], \text{ cioè: } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

L'insieme dei valori di pH compresi normalmente tra 0 e 14 costituisce la scala del pH.

Pertanto le condizioni di acidità, neutralità, basicità di una soluzione, tradotte in termini di pH, diventano:

se  $\text{pH} < 7$  la soluzione è acida;

se  $\text{pH} = 7$  la soluzione è neutra;

se  $\text{pH} > 7$  la soluzione è basica.

In modo analogo al pH si può definire il **pOH**, che è il logaritmo negativo, in base 10, della concentrazione degli ioni idrossido  $\text{OH}^-$ :

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$$

Il prodotto ionico dell'acqua può quindi essere espresso anche come logaritmo  $\text{p}K_w$ , mediante la relazione:

$$\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH} = 14$$



Calcolo del pH di soluzioni acquose di acidi o di basi

Si distinguono diversi casi. I più comuni sono i seguenti:

1. **Soluzioni acquose concentrate ( $M > 1$ ) di acidi forti e basi forti**; il pH risulta negativo per le soluzioni acide e maggiore di 14 per quelle basiche. In tali casi, dato il valore elevato della concentrazione degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  o  $\text{OH}^-$ , si preferisce esprimere l'acidità o la basicità di una soluzione direttamente in funzione di  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  o  $[\text{OH}^-]$ .

2. **Soluzioni diluite di acidi forti (monobasici) e basi forti (monoacide)**; data la completa dissociazione di acidi forti e basi forti, il pH si calcola in base alla concentrazione analitica dell'acido o della base. Esempi:

HCl 0,01 M  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2}$  pH = 2

NaOH 0,001 M  $[\text{OH}^-] = 10^{-3}$  pOH = 3; pH = 14 - 3 = 11

3. **Soluzioni diluite di acidi deboli e basi deboli**; in questi casi la concentrazione degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  o  $\text{OH}^-$  dipende, oltre che dalla concentrazione  $C_a$  dell'acido o  $C_b$  della base, dal valore della costante di dissociazione  $K_a$  dell'acido o  $K_b$  della base.

Si dimostra che:

a) nella soluzione di un acido debole:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_a} \quad \text{e} \quad \text{pH} = -\log \sqrt{K_a C_a}$$

b) nella soluzione di una base debole:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C_b} \quad \text{e} \quad \text{pOH} = -\log \sqrt{K_b C_b}$$

da cui:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}.$$

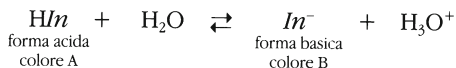
## 14.4 Indicatori acido-base

Definizione

Gli **indicatori acido-base**, o indicatori di pH, sono sostanze organiche che hanno la proprietà di assumere colori diversi al di sotto o al di sopra di un determinato valore del pH della soluzione in cui sono disciolti in quantità piccolissime.

Tale fenomeno è dovuto alla loro proprietà di acido (o base) debole, la cui forma coniugata è di diverso colore.

In soluzione l'indicatore indissociato,  $\text{HIn}$ , partecipa all'equilibrio acido-base:



La costante di ionizzazione è:

$$K_m = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}, \quad \text{da cui} \quad \frac{K_m}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Quando  $K_m = [H_3O^+]$ , ossia  $pK_m = pH$ , si ha:

$\log [HIn] = \log [In^-]$ , l'indicatore è al suo **punto di viraggio**, cioè assume un colore intermedio tra A e B.

Per valori di  $pH < pK_m$ ,  $\log [In^-] < \log [HIn]$ : l'indicatore assume il colore A, ossia la soluzione è acida rispetto all'indicatore usato; per valori di  $pH > pK_m$ ,  $\log [In^-] > \log [HIn]$ : l'indicatore assume il colore B, ossia la soluzione è basica rispetto all'indicatore usato.

In pratica l'occhio umano è capace di apprezzare la colorazione netta dell'una o dell'altra forma, il che si verifica quando il rapporto  $[In^-]:[HIn]$  è 1 : 10 o 10 : 1; perciò più che al punto di viraggio ci si riferisce a un **campo di viraggio** corrispondente a 2 unità di pH. Indicatori di uso comune sono l'arancio di metile, il tornasole, la fenolftaleina ed altri il cui campo di viraggio è riportato nella tabella 14.2. Gli indicatori sono usati nelle *titolazioni di acidi e basi* (v. riquadro 2).

Punto di viraggio

**Tabella 14.2**  
**COMUNI INDICATORI ACIDO-BASE**

| nome              | intervallo approssimato di pH | variazione di colore<br>(da pH più basso a più alto) |
|-------------------|-------------------------------|--|
| blu timolo        | 1,2-2,8                       | dal rosso al giallo                                  |
| arancio di metile | 3,2-4,4                       | dal rosso al giallo                                  |
| blu bromotimolo   | 6,0-7,6                       | dal giallo al blu                                    |
| tornasole         | 4,7-8,3                       | dal rosso al blu                                     |
| rosso cresolo     | 7,0-8,8                       | dal giallo al rosso                                  |
| fenolftaleina     | 8,2-10,0                      | da incolore a rosa                                   |

## 2. Le titolazioni acido-base

La **titolazione** è una tecnica di analisi quantitativa volumetrica per la determinazione della concentrazione di una sostanza in una soluzione, mediante l'impiego di un volume esattamente misurabile di una soluzione standard, ossia a concentrazione nota, di un determinato reattivo detto **titolante**.

Per eseguire una titolazione si riempie un dispositivo graduato chiamato *buretta* con la soluzione standard. In un bicchiere si pone un volume noto della soluzione a titolo incognito e alcune gocce di un opportuno indicatore. Dalla buretta si aggiunge goccia a goccia la soluzione standard finché l'indicatore vira di colore. Il **punto di viraggio** dell'indicatore rivela il **punto di equivalenza** della specifica reazione, ossia quando alla *soluzione* da titolare è stata aggiunta una quantità stechiometrica del reattivo titolante. Nelle **titolazioni acido-base** la reazione tra titolante e soluzione a titolo incognito è una reazione di neutralizzazione tra un acido e una base.

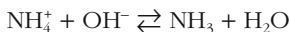
## 14.5 Soluzioni acquose di sali

L'equilibrio di dissociazione dell'acqua presente in tutte le soluzioni acquose, gli equilibri di dissociazione di acidi e basi deboli e le proprietà di elettroliti forti dei sali possono determinare l'instaurarsi in una soluzione di più equilibri coesistenti aventi uno o più ioni in comune. Esempi di reazioni che derivano dalla coesistenza di diversi equilibri sono l'idrolisi, i sistemi tampone, e gli equilibri di solubilità di sali poco solubili.

Le reazioni di idrolisi

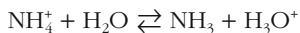
Le **reazioni di idrolisi** sono interazioni tra un sale di una base debole e di un acido forte o un sale di una base forte e un acido debole con acqua. In seguito a tali reazioni si ha la formazione di una soluzione che presenta un pH diverso da 7.

1. **Sali che provengono da un acido forte e una base debole.** Questi sali conferiscono alla loro soluzione un *pH acido*. Per esempio, il cloruro di ammonio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , proviene da una base debole, l'ammoniaca,  $\text{NH}_3$ , e da un acido forte, l'acido cloridrico,  $\text{HCl}$ . In soluzione acquosa,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  si dissocia in ioni ammonio,  $\text{NH}_4^+$ , e cloruro,  $\text{Cl}^-$ . In presenza degli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$ , derivanti dalla ionizzazione dell'acqua ( $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ ), lo ione  $\text{Cl}^-$  (base debole di Brønsted-Lowry) non reagisce con gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  per formare  $\text{HCl}$  (acido forte totalmente dissociato). Lo ione  $\text{NH}_4^+$  (acido relativamente forte di Brønsted-Lowry), la cui base coniugata  $\text{NH}_3$  è debole, reagisce con lo ione  $\text{OH}^-$  per soddisfare l'equilibrio:



In tal modo vengono sottratti ioni  $\text{OH}^-$  alla soluzione e, per ripristinare il valore di  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ , altre molecole d'acqua si dissociano. A equilibrio raggiunto risulta  $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$  e quindi la soluzione acquista un  $\text{pH} < 7$ .

Riassumendo, la reazione di idrolisi è la seguente:



La costante di idrolisi

e la costante di equilibrio o **costante di idrolisi**  $K_{\text{idr}}$  della reazione è:

$$K_{\text{idr}} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b}$$

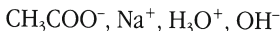
dove  $[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+]$  e  $[\text{NH}_4^+]$  è la concentrazione del sale  $C_s$ . Noto il valore della costante  $K_b$ , si ricava:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{C_s \frac{K_w}{K_b}}$$

da cui si ottiene il pH.

## 2. Sali che provengono da un acido debole e una base forte.

Questi sali rendono *basica* la soluzione. Per esempio, l'acetato di sodio,  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , proviene da un acido debole, l'acido acetico,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , e da una base forte, l'idrossido di sodio,  $\text{NaOH}$ . In una soluzione acquosa di  $\text{CH}_3\text{COONa}$  sono presenti i seguenti ioni:



Analogamente a quanto si è visto nel caso precedente lo ione  $\text{Na}^+$  non reagisce con lo ione  $\text{OH}^-$ , perché  $\text{NaOH}$  è una base forte, mentre lo ione  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (base relativamente forte di Brønsted-Lowry) reagisce con lo ione  $\text{H}_3\text{O}^+$  per dare l'acido coniugato debole  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . L'equilibrio:  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$  sottrae ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  all'acqua per cui, per ripristinare il valore del  $K_w$ , si dissociano altre molecole d'acqua. All'equilibrio risulta  $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$  e, quindi,  $\text{pH} > 7$ .

La reazione di idrolisi è la seguente:



e la sua costante di idrolisi è:

$$K_{\text{idr}} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

dove  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$  e  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  è la concentrazione del sale,  $C_s$ .

Noto il valore di  $K_a$ , si ricava:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{C_s \frac{K_w}{K_a}} \text{ da cui si ottiene il pH.}$$

Si definisce **grado d'idrolisi** il valore della frazione di mole del sale idrolizzata all'equilibrio.

Una **soluzione tampone** è un sistema chimico capace di neutralizzare l'aggiunta di moderate quantità di acidi o basi forti, e quindi di mantenere costante il grado di acidità o pH di una soluzione. Una soluzione tampone contiene una coppia coniugata acido-base, che può essere costituita da un acido debole in presenza di un suo sale con una base forte, come, per esempio, il sistema acido acetico-acetato sodico, la cui coppia acido-base è  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ , oppure da una base debole in presenza di un suo sale con un acido forte, come per esempio, il sistema ammoniaca-cloruro d'ammonio formato dalla coppia acido-base  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .

In ogni caso l'**azione tampone** del sistema è determinata dalla duplice presenza di una forma acida capace di neu-

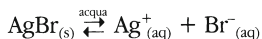
Soluzioni tampone

tralizzare le piccole aggiunte di una base, e di una forma basica capace di neutralizzare le piccole aggiunte di acidi. L'importanza delle soluzioni tampone è fondamentale in tutte quelle reazioni chimiche che richiedono un pH costante e nella maggior parte dei processi biochimici.

## 14.5 Equilibri di solubilità di sali poco solubili. Prodotto di solubilità

I composti ionici poco solubili in acqua partecipano a un equilibrio eterogeneo che si stabilisce tra l'elettrolita solido (corpo di fondo) e la sua soluzione satura (v. cap. 11). L'elettrolita può essere un sale, un acido o una base.

Per un sale *molto poco solubile* come, per esempio, il bromuro d'argento (AgBr) l'equazione di equilibrio per la sua soluzione satura in presenza del corpo di fondo è:



La costante d'equilibrio  $K_c$  del sistema è:

$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+_{(aq)}] \cdot [\text{Br}^-_{(aq)}]}{[\text{AgBr}_{(s)}]}$$

$[\text{AgBr}_{(s)}]$  è la concentrazione costante di un solido puro e può quindi essere inglobata nella costante d'equilibrio  $K_c$ .

Si ottiene una nuova costante  $K_{ps} = [\text{AgBr}_{(s)}]$ , chiamata **costante di solubilità** o **prodotto di solubilità** e riferita a una data temperatura:  $K_{ps} = [\text{Ag}^+_{(aq)}] \cdot [\text{Br}^-_{(aq)}]$ .

Nella tabella 14.3 sono riportati i valori del prodotto di solubilità di alcuni sali e idrossidi a 25 °C.

Dal valore del prodotto di solubilità è possibile ricavare la solubilità di un sale in grammi su litro.

Influenza sulla  
solubilità dello  
ione comune

Se a una soluzione satura di bromuro d'argento, AgBr, viene aggiunto, per esempio, del bromuro di potassio (KBr) avente lo ione  $\text{Br}^-$  in comune con AgBr,  $[\text{Br}^-_{(aq)}]$  aumenta e l'equilibrio:

| Tabella 14.3   |                       |                     |                       |
|--|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| PRODOTTO DI SOLUBILITÀ $K_{ps}$ DI ALCUNI SALI E IDROSSIDI (A 25 °C) |                       |                     |                       |
| sostanza   | $K_{ps}$              | sostanza            | $K_{ps}$              |
| AgBr   | $7,70 \cdot 10^{-13}$ | Fe(OH) <sub>3</sub> | $1,60 \cdot 10^{-39}$ |
| AgCl   | $1,56 \cdot 10^{-10}$ | FeS                 | $3,70 \cdot 10^{-19}$ |
| AgI  | $1,50 \cdot 10^{-16}$ | Mg(OH) <sub>2</sub> | $1,80 \cdot 10^{-11}$ |
| Al(OH) <sub>3</sub>  | $1,26 \cdot 10^{-33}$ | PbCl <sub>2</sub>   | $1,62 \cdot 10^{-5}$  |
| BaSO <sub>4</sub>  | $1,08 \cdot 10^{-10}$ | PbS                 | $8,40 \cdot 10^{-28}$ |
| CaCO <sub>3</sub>  | $8,70 \cdot 10^{-9}$  | PbSO <sub>4</sub>   | $1,90 \cdot 10^{-8}$  |
| CuS  | $1,00 \cdot 10^{-35}$ | ZnS                 | $1,20 \cdot 10^{-23}$ |

$\text{AgBr}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+_{\text{aq}} + \text{Br}^-_{\text{aq}}$  si sposta a sinistra. L'aggiunta di uno ione comune alla soluzione satura di un elettrolita poco solubile diminuisce la sua solubilità.

## GLOSSARIO

**Acidi e basi secondo Arrhenius.** In soluzione acquosa gli acidi liberano ioni  $\text{H}^+$  e le basi ioni  $\text{OH}^-$ .

**Acidi e basi secondo Brønsted-Lowry.** Gli acidi sono specie capaci di cedere ioni  $\text{H}^+$  e le basi specie capaci di accettare ioni  $\text{H}^+$ .

**Acidi e basi secondo Lewis.** Gli acidi sono accettori di uno o più doppietti elettronici, le basi datori di uno o più doppietti.

**Forza degli acidi e delle basi.** Acidi e basi totalmente dissociati sono acidi e basi forti. La forza di acidi e basi deboli è definita dalla costante di equilibrio della reazione di ionizzazione.

**Prodotto ionico dell'acqua.**  $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ , costante di equilibrio relativa alla dissociazione dell'acqua.

**pH.** Grado di acidità di una soluzione espresso dal valore  $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$ .

**Indicatori.** Sostanze che assumono colorazioni diverse a seconda del pH della soluzione.

**Idrolisi.** Reazione dello ione di un sale con l'acqua per cui il pH della soluzione è  $\neq 7$ .

**Soluzioni tampone.** Sistemi capaci di mantenere costante, entro certi limiti, il pH di una soluzione.

**Prodotto di solubilità.**  $K_{\text{ps}}$  = costante di equilibrio di un sistema costituito da una soluzione satura in presenza del suo corpo di fondo.

## Test di verifica

1

Scrivere le formule delle basi coniugate di ciascuno dei seguenti acidi di Brønsted  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$

.....

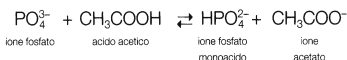
2

Scrivere le formule dell'acido coniugato di ciascuna delle seguenti basi di Brønsted  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$

.....

3

Indicare le coppie acido-base coniugate nella reazione:



4

Servendosi della tabella 14.1 indicare la forza, in ordine crescente, delle basi coniugate dei seguenti acidi di Brønsted  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{S}$

.....

5

Calcolare  $[\text{OH}^-]$  in una soluzione in cui sia  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,52 \cdot 10^{-3}$

.....

6

Calcolare il pH delle seguenti soluzioni:

- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2,7 \cdot 10^{-5}$
  - $[\text{OH}^-] = 2,71 \cdot 10^{-8}$
  - $\text{NaOH } 8,32 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
  - $\text{HClO}_4 \text{ } 3,42 \cdot 10^{-1} \text{ M}$
- .....

- 7** Calcolare il pH delle seguenti soluzioni:  
a.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  1M ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )  
b.  $\text{NH}_3$   $2,55 \cdot 10^{-2}$  M ( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ )

- 10** Quale volume di una soluzione 0,05 M di NaOH è necessario per neutralizzare 50 ml di HCl 0,25 M?

- 8** Calcolare il pH di una soluzione  $1,85 \cdot 10^{-2}$  M di acetato sodico ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), sapendo che per l'acido acetico  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$

- 9** Una soluzione tampone è formata dalla coppia:  
a. HCl/NaCl b.  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{HCl}$   
c.  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_4\text{Cl}$   
d.  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$

# RISPOSTE

1. OH<sup>-</sup>; Br<sup>-</sup>; NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>; 2. H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>; H<sub>2</sub>O; H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; NH<sub>4</sub><sup>+</sup>; HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>; 3. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>; 4. H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HCOO<sup>-</sup>; HS<sup>-</sup>; ClO<sup>-</sup>; CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; 5. [OH<sup>-</sup>] =  $2,21 \cdot 10^{-12}$ ; 6. a. 4,57 - b. 6,433 - c. 12,92 - d. 0,466; 7. a. 2,378 - b. 10,824; 8. 8,51; 9. d.; 10. 250 ml.

# 15 Elettrochimica

L'**elettrochimica** è l'applicazione pratica dei concetti termodinamici che prevedono la possibilità di **trasformare in lavoro utile (lavoro elettrico) l'energia che si libera nelle reazioni chimiche spontanee**. Le **pile** sono sistemi che sfruttano in tal senso le reazioni di ossidoriduzione spontanee: il trasferimento di elettroni in questi sistemi si verifica attraverso un circuito elettrico esterno che collega i due elettrodi. L'**elettrolisi** è un processo che, tramite la somministrazione di energia elettrica, **consente** la realizzazione di **processi di ossidoriduzione non spontanei**.

## 15.1 Reazioni di ossidoriduzione ed elettrochimica

L'elettrochimica studia i processi di trasformazione di **energia chimica in energia elettrica e viceversa**, alla cui base vi sono le reazioni di *ossidoriduzione* o *redox*, cosiddette perché nel corso di esse avviene, contemporaneamente, un'ossidazione di una specie, con perdita di elettroni, e una riduzione di un'altra specie, con acquisto di elettroni: si ha, cioè, un trasferimento di elettroni tra le specie reagenti.

Le **reazioni di ossidoriduzione** (v. cap. 13) possono essere spontanee (e in tal caso avvengono con liberazione di energia sotto forma di calore) o non spontanee (avvengono soltanto fornendo energia al sistema).

Operando in opportuni sistemi chiamati *pile elettriche* o *celle elettrochimiche* o *celle galvaniche* (dal nome di L. Galvani, 1737-1798), la maggior parte di energia ceduta dal processo redox spontaneo può venir recuperata sotto forma di energia elettrica.

Così, immergendo una lamina di zinco metallico (Zn) in una soluzione di solfato rameico  $\text{CuSO}_4$ , si verifica l'ossidazione di Zn a ioni  $\text{Zn}^{2+}$  e la riduzione degli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  a rame metallico (Cu):



Si ha cioè trasferimento di elettroni dallo zinco agli ioni rame ( $\text{Cu}^{2+}$ ) (in pratica, si forma un deposito di rame metallico sullo zinco, mentre questo si consuma passando in soluzione). Se la reazione viene realizzata in una pila elettrica, che permette di effettuare il trasferimento di elettroni dallo zinco agli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  attraverso un conduttore esterno, la corrente di elettroni che circola nel conduttore può fornire energia elettrica utilizzabile per produrre lavoro.

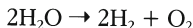
Il campo di studio dell'elettrochimica

Reazioni di ossidoriduzione spontanee nelle pile elettriche



Reazioni di ossidoriduzione non spontanee in celle elettrolitiche: elettrolisi

Il verificarsi di reazioni redox non spontanee è reso possibile fornendo al sistema energia elettrica, in un processo detto di *elettrolisi* che si compie in dispositivi chiamati *celle elettrolitiche*. (Per esempio, la decomposizione dell'acqua nei suoi elementi:

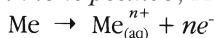


si ottiene mediante elettrolisi di opportune soluzioni).

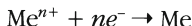
Sia in una pila, sia in una cella elettrolitica avviene il **passaggio di corrente elettrica in un elettrolita in soluzione o allo stato fuso**.

## 15.2 Trasformazione di energia chimica in energia elettrica. Potenziale d'elettrodo. Pila elettrica

Un metallo (Me) che viene immerso in una soluzione di un suo sale (contenente quindi suoi ioni positivi) manifesta una sua propria *tendenza a passare in soluzione trasformandosi esso stesso in ione positivo*,  $\text{Me}^{n+}$ :



Gli elettroni *ne-* liberati nella reazione rimangono sul metallo, che si carica negativamente, mentre gli ioni  $\text{Me}^{n+}$  passati in soluzione rendono quest'ultima carica positivamente. Se prevale la tendenza degli ioni  $\text{Me}^{n+}$  presenti in soluzione a depositarsi sul metallo in forma atomica:

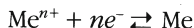


il metallo cedendo elettroni si carica positivamente e la soluzione si carica negativamente.

Un elettrodo o semielemento costituisce una semipila

Il sistema *metallo-soluzione* viene chiamato **elettrodo** o **semielemento** (di fatto costituisce una **semipila**).

All'interfaccia tra il metallo e la soluzione, si instaura l'equilibrio:



Il potenziale di elettrodo

la cui posizione dipende dalla concentrazione ionica e dalla natura del metallo (v. par. 15.3); in corrispondenza si stabilisce una **differenza di potenziale** elettrico, detta anche **potenziale di elettrodo**. Quanto più l'equilibrio è spostato verso sinistra o verso destra, tanto maggiore è la differenza di potenziale tra metallo e soluzione. (Se l'equilibrio è spostato a destra, la differenza di potenziale ha *segno opposto* a quello spostato a sinistra).

### ■ Pila elettrica

Se, mediante un conduttore esterno, si collegano opportunamente due differenti metalli costituenti due elettrodi (cioè immersi nelle rispettive soluzioni di sali) si ottiene un sistema detto **pila elettrica** formato da due semipile. In tali condizioni si crea un flus-

so di elettroni (cioè una corrente continua) dall'*elettrodo più negativo (anodo)* a quello *meno negativo (catodo)*, che permette di produrre lavoro (lavoro elettrico). L'anodo è l'elettrodo al quale si verifica l'ossidazione, il catodo è sede di una riduzione.

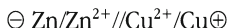
Anodo e catodo

La **Pila Daniell**, realizzata nel 1820 dal chimico e fisico inglese J.F. Daniell (1790-1845), è il tipo più semplice e noto di pila.

Pila Daniell

È formata da due semipile, la prima è costituita da una lamina di zinco (Zn) immersa in una soluzione di ioni  $\text{Zn}^{2+}$  ( $\text{ZnSO}_4$ ), la seconda da una lamina di rame (Cu) immersa in una soluzione di ioni  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{CuSO}_4$ ) (v. fig. 15.1).

Simbolicamente è così rappresentabile:



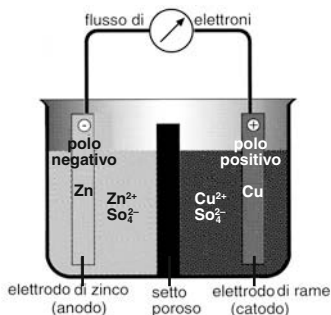
Una misura della differenza di potenziale ai due elettrodi in assenza di corrente è data dalla *forza elettromotrice* (f.e.m.; v. par. 15.3) che si misura in *volt* (V):

$$\text{f.e.m. (V)} = \text{potenziale } \oplus - \text{potenziale } \ominus$$

Il flusso di elettroni nel conduttore esterno che collega i due elettrodi va dall'elettrodo di Zn, avente potenziale più elettronegativo, all'elettrodo di rame a potenziale maggiore. Ciò altera i potenziali d'equilibrio di ciascuno dei due elettrodi. Per ristabilire l'equilibrio lo zinco per reintegrare gli elettroni perduti libera in soluzione altri ioni  $\text{Zn}^{2+}$ , **ossidandosi** (semireazione 1) e gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  sottraggono elettroni alla lamina di rame **riducendosi** (semireazione 2):



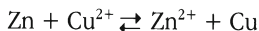
**Figura 15.1**



*Schema di pila Daniell nella versione con setto poroso anziché ponte salino (si veda il testo). In essa la corrente è generata da un flusso di elettroni trasferiti dall'elettrodo di Zn all'elettrodo di Cu.*

Lo zinco costituisce l'**anodo** della pila e funziona da **polo negativo**; il rame costituisce il **catodo** della pila e funziona da **polo positivo**.

La pila produce lavoro fino al raggiungimento dell'equilibrio:



che è dato dalla somma delle semireazioni di ossidazione e di riduzione prima descritte. Le soluzioni nelle due semicelle possono essere collegate da un *ponte salino* o separate da un setto poroso, permeabile agli ioni (che svolge la stessa funzione). Il ponte salino o il setto poroso hanno cioè lo scopo di chiudere il circuito, consentendo l'*elettro-neutralità* del sistema. Infatti la diffusione di ioni negativi dal ponte salino nello scomparto anodico compensa le cariche positive dello zinco che passa in soluzione e la diffusione di ioni positivi nello scomparto catodico compensa l'eccesso di ioni negativi che si avrebbe dopo la deposizione degli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  al catodo.

### 15.3 Elettrodo a idrogeno. Scala dei potenziali standard

Poiché non è possibile misurare sperimentalmente la differenza di potenziale (d.d.p.) tra elettrodo e soluzione, per poter assegnare a ogni elettrodo il proprio potenziale occorre accoppiarlo con un elettrodo di riferimento e misurare la **forza elettromotrice (f.e.m.)** della pila che così si ottiene, il cui valore è uguale alla differenza dei due potenziali elettrodi relativi ai due semielementi che la costituiscono. L'**elettrodo di riferimento**, arbitrariamente scelto, al quale viene attribuito per convenzione il potenziale  $E^\circ = 0,00 \text{ V}$  (a  $25^\circ \text{C}$ ), è l'**elettrodo standard a idrogeno**. Esso è costituito da una lamina di platino (Pt) rivestita di platino finemente suddiviso intorno alla quale gorgoglia idrogeno puro ( $\text{H}_2$ ) alla pressione di 1 atm; la lamina è immersa in una soluzione 1 M di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Collegando all'elettrodo a idrogeno i vari semielementi da confrontare (nelle stesse condizioni standard), si misura la **f.e.m.** delle pile così costituite e in base alla relazione:

$$\text{f.e.m.} = E^\circ - 0,00\text{V} = E^\circ$$

si ricava il potenziale standard o normale  $E^\circ$  del semielemento (v. tab. 15.1).

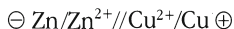
Se il potenziale standard è positivo, significa che il sistema ha una maggior tendenza ad acquistare elettroni rispetto al sistema  $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$  (elettrodo a idrogeno), cioè ha un potere ossidante maggiore; se il potenziale standard è negativo, il sistema ha una tendenza a cedere elettroni maggiore del sistema  $\text{H}_2/\text{H}_3\text{O}^+$  cioè ha un potere riducente maggiore.

Forza  
elettromotrice  
della pila

L'elettrodo  
standard a  
idrogeno

Potenziale  
standard di un  
semielemento

Ne consegue che ogni **semicoppia si comporta da ossidante** rispetto alle semicoppie che la precedono nella scala e **come riducente** rispetto alle semicoppie che la seguono. Se si accoppiano due elettrodi a formare una pila, tanto maggiore è la differenza dei loro potenziali standard, tanto più spontanea è la reazione di ossidoriduzione complessiva che avviene tra i due sistemi (tanto più a destra è spostato l'equilibrio) e tanto più è vantaggiosa la pila risultante. Nel caso della pila:



essendo  $E^\circ$  (potenziale standard del sistema  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$ ) = + 0,34 V ed  $E^\circ_{\text{Zn}}$  (potenziale standard del sistema  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ) = - 0,76 V, avremo:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}} = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ V} = \text{f.e.m. della pila.}$$

In generale, la **forza elettromotrice** di una pila è data dalla **differenza tra il potenziale di riduzione maggiore** (potenziale catodico  $E_c$ ) e **il potenziale di riduzione minore** (potenziale anodico  $E_a$ ), cioè:

$$\text{f.e.m.} = E_c - E_a$$

Il flusso di elettroni nel circuito esterno avviene dall'elettrodo con potenziale standard minore (indicato con -) a quello con potenziale standard maggiore (indicato con +).

## 15.4 Potenziale di elettrodo secondo l'equazione di Nernst

Il potenziale di elettrodo  $E$  di un semielemento, in condizioni diverse da quelle standard, rappresentabile dall'equilibrio:



è calcolabile mediante una relazione stabilita nel 1889 dal fisico e chimico tedesco W.H. Nernst (1864-1941). Tale relazione, nota come **equazione di Nernst**, è così espressa:

Equazione di  
Nernst

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b} = E^\circ + \frac{RT}{nF} 2,3 \log \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b}$$

$E^\circ$  = potenziale standard del semielemento;  $R$  = costante universale dei gas =  $8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $T$  = temperatura assoluta in K;  $n$  = numero di elettroni coinvolti;  $F$  = costante di Faraday =  $96.500 \text{ C (coulomb)}$ ;  $[\text{ox}]^a$  = concentrazione molare della forma ossidata elevata al proprio coefficiente stechiometrico;  $[\text{red}]^b$  = concentrazione molare della forma ridotta elevata al proprio coefficiente stechiometrico;  $\ln$  = logaritmo naturale;  $\log$  = logaritmo decimale.

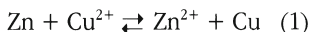
**Tabella 15.1****POTENZIALI STANDARD,  $E^\circ$  DI ALCUNE SEMICOPPIE**

(IL SEGNO ATTRIBUITO AI POTENZIALI VALE PER LE REAZIONI DI RIDUZIONE. NELLA REAZIONE OPPOSTA DI OSSIDAZIONE IL POTENZIALE ASSUME SEGNO CONTRARIO)

| reazione elettrodica  | $E^\circ(\text{V})$ | reazione elettrodica   | $E^\circ(\text{V})$ |
|---|---------------------|--|---------------------|
| $\text{Li}^+ + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Li}$                                  | -3,04               | $\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$  | +0,34               |
| $\text{K}^+ + 1 e^- \rightleftharpoons \text{K}$                                    | -2,92               | $\text{Cu}^+ + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$   | +0,52               |
| $\text{Al}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Al}$                               | -1,67               | $\text{Fe}^{3+} + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$   | +0,77               |
| $\text{Mn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$                               | -1,19               | $\text{Hg}^+ + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$   | +0,79               |
| $2\text{H}_2\text{O} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$          | -0,83               | $\text{Ag}^+ + 1 e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$   | +0,80               |
| $\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$                               | -0,76               | $\text{Hg}_2^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$   | +0,854              |
| $\text{Fe}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$                               | -0,44               | $\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4 e^- \rightleftharpoons 6\text{H}_2\text{O}$                    | +1,229              |
| $\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$                               | -0,40               | $\text{Cl}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$  | +1,36               |
| $\text{Ni}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$                               | -0,25               | $\text{PbO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$ | +1,45               |
| $\text{Pb}^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$                               | -0,13               | $\text{Au}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Au}$  | +1,50               |
| $\text{Fe}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$                               | -0,037              | $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3 e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ | +1,70               |
| $2\text{H}_3\text{O}^+ + 2 e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ | 0,00                | $\text{F}_2 + 2 e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$  | +2,87               |

Equazione di  
Nernst applicata  
alla pila Daniell

Nel caso della pila Daniell, rappresentata dalla reazione:



si ha (operando a 25 °C):

$$\text{f.e.m.} = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = \left[ E_{\text{Cu}}^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}]} \right] - \left[ E_{\text{Zn}}^\circ + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}]} \right]$$

dove  $E_{\text{Cu}}^\circ = +0,34 \text{ V}$  ed  $E_{\text{Zn}}^\circ = -0,76 \text{ V}$ ; inoltre  $[\text{Cu}] = 1$  e  $[\text{Zn}] = 1$  perché concentrazioni di solidi puri. Semplificando, si ottiene:

$$\text{f.e.m.} = 0,34 - (-0,76) + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = 1,10 + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$\text{All'equilibrio: } \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{1}{K_c}, \text{ e f.e.m.} = 0$$

ossia la pila è scarica. L'equazione di Nernst quindi assume la forma:  $E_{\text{Cu}}^\circ - E_{\text{Zn}}^\circ = 0,059/2 \log K_c$ , mediante la quale è possibile ricavare la costante d'equilibrio  $K_c$  della reazione (1).

## 15.5 Alcuni tipi di pile. Accumulatore

Qualsiasi sistema redox può essere utilizzato per produrre energia elettrica, purché si usino gli opportuni dispositivi. Nelle pile a concentrazione due semielementi sono costituiti dallo stesso sistema, ma sono diverse le concentrazioni ioniche. Se gli elettrodi sono del tipo  $\text{Me}^+/\text{Me}$  il sistema a concentrazione ionica maggiore funge da catodo (+) e

Pile a  
concentrazione

l'altro da anodo (-). Per esempio, per una pila a elettrodi d'argento, così rappresentabile:



$$\text{f.e.m.} = 0,059 \log \frac{10^{-1}}{10^{-2}} = 0,059 \text{ V}$$

Le pile a secco, o Leclanché, non contengono un elettrolita liquido ed esistono in versione acida e alcalina. La **pila acida** è costituita da un rivestimento di zinco che funziona da anodo e da una sbarretta di carbone (catodo), che è immersa in un elettrolita solido, una pasta di diossido di manganese  $\text{MnO}_2$ , cloruro di ammonio  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e polvere di carbone (f.e.m. = 1,5 V). Nella versione **alcalina** il cloruro d'ammonio è sostituito da idrossido di potassio, KOH, o da idrossido di sodio, NaOH.

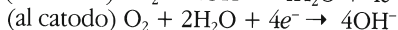
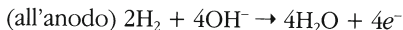
Pila a secco (pile Leclanché)

Tra le pile a secco, diffuse sono quelle ad argento, in cui l'anodo è di zinco e il catodo di ossido d'argento  $\text{Ag}_2\text{O}$  in ambiente alcalino, e quella a mercurio (pila a bottone), usata per calcolatrici, orologi, apparecchi fotografici ecc., in cui il catodo d'acciaio è immerso in ossido di mercurio  $\text{HgO}$  che agisce da ossidante in ambiente alcalino.

Le pile a combustibile si differenziano dalle comuni pile elettriche, in quanto **sono basate su una reazione di combustione controllata**, in cui il combustibile è idrogeno,  $\text{H}_2$ , e il comburente ossigeno,  $\text{O}_2$ :

Pila a combustibile

il prodotto finale è acqua,  $\text{H}_2\text{O}$ . Gli elettrodi sono immersi in un elettrolita. Le reazioni redox sono:



Gli elettroni prodotti all'anodo percorrono un circuito metallico esterno e arrivano al catodo riducendo l'ossigeno. Gli ioni  $\text{OH}^-$  migrano attraverso la soluzione dell'elettrolita dalla zona catodica a quella anodica, chiudendo il circuito. Queste pile a elevatissimo rendimento sono state usate nei veicoli spaziali.

L'**accumulatore elettrico** è una **pila reversibile perché può venire ricaricata** facendovi passare una corrente elettrica continua, fornita da una fonte esterna, di senso inverso a quello di scarica. Tale corrente provoca agli elettrodi reazioni chimiche che ristabiliscono le condizioni originali della materia attiva degli elettrodi, trasformatasi durante la scarica. Nella fase di scarica l'accumulatore si comporta da cella galvanica, in quella di carica da cella elettrolitica (v. par. seguente) per cui il catodo è l'elettrodo negativo e l'anodo quello positivo. Collegando in serie più accumulatori, si ottiene una **batteria** di accumulatori la cui tensione è pari alla somma delle tensioni dei singoli elementi. I tipi di batterie più diffusi sono costituiti da batterie o accumulatori al piombo: nelle versioni installate a

Accumulatore elettrico

Accumulatori in serie

bordo delle automobili, sono in genere formati da sei elementi capaci di erogare ciascuno una tensione di 2 V (la tensione complessiva è quindi di 12 V). Altri tipi importanti di accumulatori sono quelli alcalini.

## 15.6 Trasformazione di energia elettrica in energia chimica: elettrodi

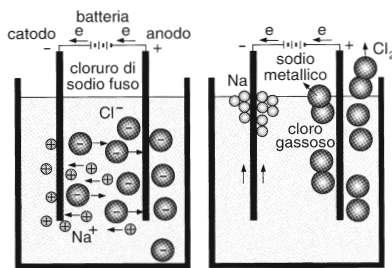
L'elettrolisi si realizza in celle elettrolitiche

Si chiama **elettrolisi** il complesso di fenomeni che avvengono quando soluzioni di elettroliti o elettroliti allo stato fuso sono attraversati dalla corrente elettrica. Il processo, grazie al quale l'energia elettrica fornita da un generatore di corrente continua rende possibile il verificarsi di reazioni chimiche non spontanee, viene realizzato in *celle elettrolitiche*, che sono recipienti contenenti l'elettrolita nel quale è immersa una coppia di *elettrodi* (costituiti da conduttori metallici) collegati ai poli di un generatore (una pila o un accumulatore): l'elettrodo collegato al *polo positivo* si chiama *anodo*, quello collegato al *polo negativo* *catodo*. L'elettrolisi ha numerose applicazioni (v. riquadro 1).

### ■ Descrizione del processo

Sotto l'azione del campo elettrico generato dagli elettrodi, gli ioni con carica positiva presenti nell'elettrolita (*cationi*) migrano verso il catodo, quelli di carica negativa (*anioni*) verso l'anodo; al *catodo* si verificano *reazioni di riduzione*, all'*anodo*

**Figura 15.2**  
**ELETTROLISI**

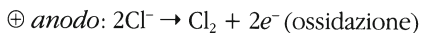
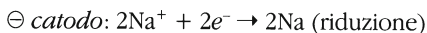


Reazioni agli elettrodi

|               |   |             |
|---------------|---|-------------|
| al catodo (-) | $\text{Na}^+ + e^- \rightarrow \text{Na}$       | riduzione   |
| all'anodo (+) | $\text{Cl}^- \rightarrow 1/2 \text{Cl}_2 + e^-$ | ossidazione |

Schema del processo di elettrolisi del cloruro di sodio NaCl. Stabilita una differenza di potenziale tra catodo e anodo, al catodo migrano gli ioni positivi (cationi  $\text{Na}^+$ ), mentre all'anodo migrano gli ioni negativi (anioni  $\text{Cl}^-$ ). Al catodo si verifica un processo di riduzione e all'anodo un processo di ossidazione, tali per cui al catodo si deposita sodio metallico e all'anodo si sviluppa cloro gassoso.

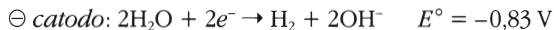
**reazioni di ossidazione.** Se nella cella è presente un *elettrolita fuso*, per esempio, cloruro di sodio (NaCl), agli elettrodi si verificano le seguenti reazioni (v. fig. 15.2):



Se l'elettrolita fuso è costituito da più specie chimiche: al *catodo*  $\ominus$  si riducono prima le specie a potenziale di riduzione maggiore (ossia le specie che hanno maggior tendenza a ridursi);

all'*anodo*  $\oplus$  si ossidano prima le specie aventi potenziale di riduzione minore (ossia le specie che hanno più tendenza a ossidarsi).

Se l'elettrolita si trova in soluzione acquosa anche l'acqua, in base all'ordine di scarica citato, può ridursi od ossidarsi agli elettrodi secondo le reazioni (v. riquadro 2):

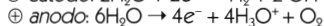
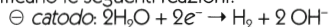


### 1. Applicazioni dell'elettrolisi

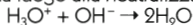
I processi elettrolitici hanno numerosi svariati impieghi: in *galvanostegia* essi vengono utilizzati per rivestire oggetti, soprattutto metallici, di uno strato protettivo od ornamentale di metalli quali il nichel, il cromo, l'argento, l'oro ecc. e in *galvanoplastica* per ottenere oggetti di forma voluta. In metallurgia processi di elettrolisi si utilizzano sia per l'estrazione di metalli come l'alluminio, il magnesio, lo zinco, il sodio, il calcio, sia per raffinare metalli impuri ottenuti per altra via, come il rame (raffinazione elettrolitica). Nell'industria chimica si basano su processi di elettrolisi la produzione di cloro e idrossido di sodio.

### 2. Elettrolisi dell'acqua

L'acqua pura non può essere elettrolizzata perché, essendo poco dissociata, non consente il passaggio di corrente. Per renderla conduttrice si aggiungono piccole quantità di acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). L'elettrolisi si realizza in un apparecchio chiamato *voltmetro*. Le specie presenti in soluzione sono:  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . L'ordine di scarica in questo caso non viene rispettato a causa delle basse concentrazioni delle specie ioniche e pertanto agli elettrodi si verificano le seguenti reazioni:



La migrazione degli ioni dà luogo alla neutralizzazione:



### ■ Aspetti quantitativi dell'elettrolisi. Leggi di Faraday

Tra la quantità di carica elettrica fornita a una cella elettrolitica e la quantità di sostanza che reagisce agli elettrodi esi-

Leggi di Faraday, o leggi dell'elettrolisi



stono relazioni espresse dalle due **leggi di Faraday**, descritte nel 1834 dal chimico e fisico inglese M. Faraday (1791-1867).

**Prima legge:** la quantità di materia trasformata durante l'elettrolisi è proporzionale alla quantità di carica elettrica che ha attraversato la cella.

**Seconda legge:** la carica elettrica  $Q$  necessaria per depositare o liberare una massa  $m$  di materia agli elettrodi è data da:

$$Q = Fmz/M$$

dove  $F$  (faraday) è la carica elettrica di una mole di elettroni ( $= 96.500 \text{ C}$ ) necessaria per la scarica di un equivalente ( $m_{\text{eq}} = M/z$ ) di qualsiasi sostanza;  $z$  è la carica dello ione e  $M$  la sua massa molare (pari numericamente alla sua massa atomica relativa).

Si definisce **equivalente elettrochimico** (eq. e.) la *massa in grammi di sostanza che reagisce all'elettrodo al passaggio di una carica di un coulomb*:

$$\text{eq. e} = \frac{m_{\text{eq}}}{F}$$

## GLOSSARIO

**Elettrodo o semielemento.** Sistema costituito da una semicoppia coniugata forma ossidata-forma ridotta.

**Potenziale d'elettrodo.** Differenza di potenziale all'interfaccia metallo-soluzione.

**Pila.** Sistema atto a trasformare in energia elettrica la diminuzione di energia libera associata a un processo redox spontaneo.

**Anodo e catodo.** Elettrodi di un sistema elettrochimico: nella pila l'anodo è il polo negativo e il catodo è il polo positivo; nella cella elettrolitica l'anodo è il polo positivo e il catodo è quello negativo. Sia nella cella galvanica che in quella elettrolitica l'anodo è l'elettrodo do-

ve avviene l'ossidazione e il catodo quello dove avviene la riduzione.

**Elettrodo standard a idrogeno.** Elettrodo di riferimento al quale viene attribuito  $E^\circ = 0,00 \text{ V}$ .

**Scala dei potenziali standard.** Scala dei potenziali di riduzione delle possibili semicoppie, riferiti all'elettrodo standard a idrogeno.

**f.e.m. della pila.** Differenza di potenziale tra il catodo e l'anodo di una pila, calcolabile mediante l'equazione di Nernst.

**Elettrolisi.** Processo elettrochimico mediante il quale è possibile realizzare processi redox non spontanei, fornendo a un sistema energia elettrica.

## Test di verifica

**1** Nella pila:

- ☐ a il catodo è il polo negativo
- ☐ b il catodo è il polo positivo
- ☐ c il catodo è l'elettrodo dove si verifica l'ossidazione
- ☐ d l'anodo è l'elettrodo dove si verifica la riduzione

**2** Qual è il potenziale dell'elettrodo a idrogeno se  $[H_3O^+] = 0,01M$ ?

.....

**3** Il potenziale standard di un semielemento:

- ☐ a è il potenziale a  $0^\circ C$
- ☐ b corrisponde a un valore reale
- ☐ c corrisponde a un valore relativo

**4** Scrivere la reazione redox complessiva, indicare il polo positivo e calcolare la f.e.m. standard della pila  $Pb/Pb^{2+} // Ag^+/Ag$

.....

**5** Calcolare la f.e.m. della pila Daniell se  $[Zn^{2+}] = 0,05M$  e  $[Cu^{2+}] = 0,1M$

.....

**6** In una cella elettrolitica

- ☐ a il catodo è il polo positivo
- ☐ b l'anodo è il polo negativo
- ☐ c l'anodo è l'elettrodo dove avviene la riduzione
- ☐ d il catodo è l'elettrodo dove avviene la riduzione

**7** Calcolare la quantità di carica occorrente perché al catodo di una cella elettrolitica contenente una soluzione di  $CuCl_2$  si depositino 80 g di rame

.....

**8** Calcolare quanti grammi di argento si depositano al catodo di una cella elettrolitica contenente una soluzione di  $AgNO_3$ , se nella cella passano 150.000 C.

.....

### RISPOSTE

1. b.; 2. -0,118 V; 3. c.; 4.  $2Ag^+ + Pb \rightarrow 2Ag + Pb^{2+}$ ,  $Ag^+/Ag$ , 0,93 V; 5. 1,109 V; 6. d.; 7. 242,996 C; 8. 167,67 g.

# 16 Chimica nucleare

In una **reazione nucleare** viene modificata l'intima struttura del nucleo di un atomo, per cui esso si trasforma in un atomo differente. In una reazione chimica, invece le modificazioni subite dagli atomi che vi prendono parte coinvolgono solo gli elettroni più esterni che ne circondano il nucleo, implicati nella formazione di legami. Nel corso delle reazioni nucleari vengono liberate **grandi quantità di energia**, come conseguenza del fatto che le energie di legame che tengono insieme le particelle del nucleo o **nucleoni** (protoni e neutroni) sono enormemente più alte rispetto alle energie coinvolte nei legami chimici interatomici. Lo studio delle trasformazioni nucleari della materia iniziò alla fine del secolo scorso (1896) con la scoperta della **radioattività naturale**, il fenomeno per cui certi nuclei atomici instabili si disintegrano emettendo **radiazioni** di natura corpuscolare (particelle  $\alpha$  e  $\beta$ ) ovvero ondulatoria (raggi  $\gamma$ ). In seguito (1919) fu scoperta la **radioattività indotta** o **artificiale** che aprì la strada alla comprensione e alla fine al controllo delle **reazioni di fissione** nucleare per la produzione di energia elettrica. In prospettiva si pensa di potere sfruttare anche le reazioni di **fusione nucleare**.

## 16.1 La radioattività

Definizione della radioattività

La **radioattività** (scoperta nel 1896 dal fisico francese H. Becquerel) è il fenomeno per cui un nucleo atomico instabile (radioisotopo o radionuclide) si trasforma, in seguito a emissione spontanea di radiazioni (decadimento radioattivo), nel nucleo di un elemento differente più stabile, oppure passa in uno stato energetico più stabile.

A seconda del processo di decadimento radioattivo, possono essere emessi i seguenti tipi di radiazioni (v. tab. 16.1):

Raggi  $\alpha$

1. **raggi  $\alpha$  (alfa)** o **particelle  $\alpha$** , formati da nuclei di elio (elioni) costituiti da due protoni e due neutroni, con carica elettrica +2;

Raggi  $\beta$

2. **raggi  $\beta$  (beta)** o **particelle  $\beta$** , formati da elettroni, ( $\beta^-$ ), con carica elettrica -1, o da positroni ( $\beta^+$ ), antiparticelle degli elettroni, con carica elettrica +1;

Raggi  $\gamma$

3. **raggi  $\gamma$  (gamma)**, consistenti in radiazioni elettromagnetiche di altissima energia.

In rapporto alla radiazione emessa, il nucleo atomico subisce le seguenti variazioni in unità di numero atomico  $Z$  e di numero di massa  $A$ :

1. emissione  $\alpha$ ;  $Z$  diminuisce di 2 unità;  $A$  diminuisce di 4 unità;

2. emissione  $\beta^-$ ;  $Z$  aumenta di 1 unità;  $A$  rimane invariato;

3. emissione  $\beta^+$ ;  $Z$  diminuisce di 1 unità;  $A$  rimane invariato;

4. emissione  $\gamma$ ;  $Z$  e  $A$  rimangono invariati (in molti casi l'emissione  $\gamma$  proviene da nuclei che, avendo subito un decadimento  $\alpha$  o  $\beta$ , sono in uno stato eccitato; attraverso l'emissione di un fotone  $\gamma$  il nucleo passa in uno stato più stabile).

**Tabella 16.1**  
PRINCIPALI CARATTERISTICHE DELLE PARTICELLE  $\alpha$ ,  $\beta$  E DEI RAGGI  $\gamma$

| caratteristiche          | raggi $\alpha$  | raggi $\beta$   | raggi $\gamma$  |
|--------------------------|---|---|---|
| natura                   | nuclei di elio [ ${}^4_2\text{He}$ ]  | elettroni ( $e^-$ o $\beta^-$ )<br>positroni ( $e^+$ o $\beta^+$ )                        | onde elettromagnetiche<br>(fotoni ad alta energia)  |
| massa                    | 4 u   | 0,00055 u   | 0   |
| carica elettrica         | +2  | -1 ( $e^-$ )<br>+1 ( $e^+$ )  | 0   |
| capacità di penetrazione | relativamente debole<br>(possono venire fermati da un semplice foglio di carta) | maggiore dei raggi $\alpha$<br>(possono venire fermati da un foglio sottile di alluminio) | assai elevata (per fermarli è necessaria una lastra di piombo dello spessore di diversi centimetri) |
| capacità ionizzante      | ionizzano le molecole dei gas   | ionizzano le molecole dei gas   | ionizzano gli atomi dei tessuti biologici, causando danni alle cellule                              |

## ■ Cause della radioattività

Anche se i protoni nel nucleo atomico si respingono a causa della loro carica positiva, il nucleo atomico rimane unito, in virtù dell'interazione nucleare forte (che coinvolge anche i neutroni). Questa forza è estremamente intensa su piccolissime distanze, mentre al di fuori del nucleo atomico praticamente si annulla.

Nei nuclei degli elementi pesanti, che contengono molti nucleoni (come quelli di uranio), c'è una minore probabilità di raggiungere una condizione di stabilità; questi nuclei hanno quindi tendenza a emettere particelle radioattive per conseguire una condizione più stabile. Si è potuto inoltre osservare che si determina una condizione di **instabilità quando il numero di protoni e di neutroni del nucleo è dispari**.

Il decadimento radioattivo è regolato da una legge statistica, che può essere espressa mediante il **tempo di dimezzamento**  $T_{1/2}$ , che rappresenta *il periodo di tempo necessario perché si disintegri metà della quantità iniziale di nuclei* (v. tab. 16.2). Quando decade, il nucleo di un radioisotopo si trasforma nell'isotopo di un diverso elemento, che a sua volta è spesso instabile. Nascono così **catene di decadimenti (serie radioattive)** che terminano quando si forma un isotopo stabile. In natura si conoscono 3 catene di de-

L'instabilità di certi nuclei è all'origine della radioattività

Il tempo di dimezzamento

Serie radioattive

**Tabella 16.2**  
TEMPI DI DIMEZZAMENTO DI ALCUNI ISOTOPI RADIOATTIVI

| <i>elemento</i> | <i>radioisotopo</i>     | <i>tempo di dimezzamento</i> | <i>radiazione emessa</i> |
|-----------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------|
| calcio          | $^{45}_{20}\text{Ca}$   | 164 giorni                   | beta                     |
| carbonio        | $^{14}_6\text{C}$       | 5730 anni                    | beta                     |
| cesio           | $^{137}_{55}\text{Cs}$  | 30 anni                      | beta, gamma              |
| fosforo         | $^{32}_{15}\text{P}$    | 14,3 giorni                  | beta                     |
| idrogeno        | $^3_1\text{H}$ (trizio) | 12,26 anni                   | beta                     |
| iodio           | $^{131}_{53}\text{I}$   | 8,07 giorni                  | beta                     |
| potassio        | $^{40}_{19}\text{K}$    | $1,3 \cdot 10^9$ anni        | beta, gamma              |
| radio           | $^{226}_{88}\text{Ra}$  | 1590 anni                    | alfa, gamma              |
| sodio           | $^{24}_{11}\text{Na}$   | 15 ore                       | beta                     |
| stronzio        | $^{90}_{38}\text{Sr}$   | 28,1 anni                    | beta                     |
| uranio          | $^{238}_{92}\text{U}$   | $4,51 \cdot 10^9$ anni       | alfa, gamma              |

La radioattività  
artificiale

cadimento: iniziano dall'uranio -238, dall'uranio -235 e dal torio -232 terminano con isotopi del piombo.

La **radioattività artificiale** fu scoperta nel 1919 dal fisico neozelandese E. Rutherford (1871-1937).

I fenomeni di disintegrazione nucleare che avvengono spontaneamente in natura si possono riprodurre artificialmente "*bombardando*" i nuclei degli isotopi stabili con particelle subatomiche quali protoni, particelle  $\alpha$ , particelle  $\beta$ , neutroni. Le particelle cariche devono venire fortemente accelerate per aumentare la loro velocità e quindi la loro energia cinetica (solo in tal modo possono vincere la notevole resistenza opposta dai campi elettrici che circondano i nuclei). Ciò si ottiene per mezzo di *acceleratori di particelle* (ciclotroni, sincrotroni, betatroni ecc.). I radioisotopi artificiali hanno vari impieghi (v. riquadro 1). Il risultato più importante maturato attraverso gli studi sui fenomeni radioattivi è stato il dischiudersi della possibilità di sfruttare l'enorme quantità di energia racchiusa nei nuclei atomici.

### ■ Misura delle radiazioni

Il contatore  
Geiger-Müller

Lo strumento più noto per misurare la radioattività è il **contatore Geiger-Müller**, il cui funzionamento si basa sull'effetto di ionizzazione indotta da una radiazione ionizzante in un cilindro contenente gas a bassa pressione.

### 1. Impieghi dei radioisotopi artificiali

L'utilità dei radioisotopi consiste nel fatto che essi hanno le stesse proprietà chimiche degli isotopi stabili dello stesso elemento; subiscono, cioè, le medesime reazioni. Se, per esempio, in un organismo vivente viene introdotto un radioisotopo che sostituisce un isotopo stabile dello stesso elemento, per mezzo di un rivelatore se ne può seguire il percorso interno. Per esempio, il fosforo radioattivo ( $^{32}\text{P}$ ) unito al fosforo stabile può venire immesso nelle radici di una pianta: un rivelatore posto lungo una foglia indicherà la frazione di fosforo che raggiunge la foglia e il tempo impiegato. Un radioisotopo i cui movimenti sono seguiti da un rivelatore viene detto **tracciante o elemento marcato**. Ci sono altre proprietà che rendono utili i radioisotopi. Essi possono emettere radiazioni  $\gamma$  utilizzate per distruggere batteri o anche tessuti cancerogeni (per questo scopo si può ricorrere alle radiazioni del cobalto-60).

I radioisotopi vengono inoltre impiegati nell'industria per scoprire imperfezioni nei metalli (prove non distruttive) e per misurare lo spessore dei materiali.

L'**attività** di una sostanza radioattiva, cioè il **numero di disintegrazioni che si verificano nell'unità di tempo**, viene di norma misurata in **curie** (simbolo Ci), dove  $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10}$  disintegrazioni al secondo; l'unità di misura ufficiale nel Sistema Internazionale (SI) è il **becquerel** (simbolo Bq), pari a una disintegrazione al secondo:  $1 \text{ Bq}$  risulta quindi uguale a  $2,7 \cdot 10^{-11} \text{ Ci}$ .

Curie

Becquerel

Le radiazioni  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  interagiscono con la materia grazie al loro *potere ionizzante* nei confronti degli atomi e delle molecole che attraversano. Come conseguenza possono venire rotti legami chimici con grave pericolo da un punto di vista biologico, in particolare se viene danneggiato il DNA dei cromosomi delle cellule. Gli effetti biologici delle radiazioni vengono espressi in termini di *dose assorbita* o di *dose equivalente*.

La **dose assorbita** nel SI viene misurata in **gray** (simbolo Gy), dove 1 gray è una dose di radiazione che cede un joule di energia per kilogrammo di materiale:  $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$ .

Dose assorbita

La **dose equivalente** si misura in **sievert** (simbolo Sv) e rappresenta la dose assorbita di qualsiasi radiazione ionizzante che ha la stessa efficacia biologica di 1 Gy di raggi X.

Dose equivalente

## 16.2 La fissione e la fusione nucleare

La massa dei nuclei degli elementi calcolata sperimentalmente è sempre inferiore alla somma della massa dei nucleoni costituenti, cioè dei protoni e dei neutroni, presi isolatamente.

Il difetto di massa corrisponde all'energia di legame nucleare

Questa differenza di massa o **difetto di massa**,  $\Delta m$ , è proporzionale all'energia  $\Delta E$  liberata quando i protoni e i neutroni si sono uniti per dare origine al nucleo, secondo la relazione di Einstein:  $\Delta E = \Delta m \cdot c^2$  (dove  $c$  è la velocità della luce).

Il difetto di massa varia da nucleo a nucleo e rappresenta l'energia necessaria per separare tra di loro le particelle che formano un dato nucleo: in altre parole, coincide con l'**energia di legame nucleare**, cioè con l'**energia necessaria a estrarre i nucleoni e a portarli a distanza infinita**. Più elevato è il difetto di massa, più elevata è l'energia di legame nucleare e più stabile è il nucleo.

I nuclei più stabili sono quelli con numero di massa tra 50 e 60, come per esempio il ferro -56 (il più stabile in assoluto). Tutti gli altri nuclei avranno quindi una maggiore o minore tendenza a trasformarsi in nuclei differenti più stabili, con numeri di massa il più possibile vicini ai valori di 50-60.

I nuclei pesanti, come quelli di uranio, tenderanno a frammentarsi in nuclei più leggeri, attraverso una reazione di *fissione nucleare*; i nuclei più leggeri, come quelli di idrogeno o deuterio, tenderanno invece a riunirsi insieme per dare nuclei più pesanti, attraverso una reazione di *fusione nucleare*.

### ■ La fissione nucleare

#### Definizione

Per **fissione nucleare**, si intende la **divisione di un nucleo atomico in due nuclei più leggeri** (o, più raramente, tre). Può avvenire spontaneamente o in seguito a bombardamento con neutroni (fissione indotta). Il processo di fissione nucleare genera un'enorme quantità di energia; nelle centrali nucleari questo avviene in modo controllato e il calore prodotto dalla reazione viene trasformato in energia elettrica: da 1 g di uranio -235 (il combustibile nucleare più importante, che costituisce lo 0,7% dell'uranio naturale, formato in prevalenza da uranio -238 non fissile) si ottengono circa 80 miliardi di joule di energia (circa 20 milioni di kilocalorie), equivalenti alla combustione di circa 3 t di antracite.

#### Meccanismo della fissione

Il neutrone che incide sul nucleo di uranio -235 e ne viene assorbito gli cede energia, aumentando l'energia interna dei suoi componenti (protoni e neutroni); nel giro di una frazione di secondo il nucleo si divide in due frammenti emettendo due o tre neutroni e liberando energia. I neutroni che iniziano la reazione di fissione, prodotti nel corso di reazioni nucleari opportunamente provocate, possiedono una velocità in genere troppo elevata e vanno opportunamente **rallentati (neutroni lenti)**, affinché si trovino nelle migliori condizioni per penetrare nei nuclei atomici causandone la disintegrazione. Per questo si usano particolari sostanze dette *moderatori*, che rallentano i neutroni più veloci.

#### Reazione nucleare a catena

I neutroni emessi durante la fissione nucleare possono a loro volta incidere su altri nuclei e produrre altre reazioni di fissione: in questo modo si ottiene una **reazione a catena** (v. ri-

quadro 2). Nel caso in cui la reazione si sviluppi in modo incontrollato, la produzione di energia è esplosiva, come avviene nelle bombe atomiche. Nelle centrali nucleari si utilizzano sostanze particolari che assorbono i neutroni in eccesso permettendo così che la reazione proceda a tasso costante.

### ■ Funzionamento di un reattore nucleare

Nei reattori nucleari il materiale sottoposto a fissione è costituito da uranio -235 racchiuso in barre cilindriche (**elementi di combustibile**). In pratica si usa **uranio arricchito**, cioè uranio -238 in cui il tenore di uranio -235 è innalzato al 3% circa. Un reattore nucleare è schematicamente costituito da una struttura contenente gli elementi di combustibile, detta **nocciolo**, dove avviene la fissione, e da un insieme di apparecchiature ausiliarie che provvedono ad asportare il calore prodotto dalla fissione e a convertirlo in altre forme di energia. Nel nocciolo sono presenti il **moderatore** (acqua, acqua pesante o grafite) e un sistema di **barre di controllo** in grado di assorbire i neutroni e di controllare la reazione di fissione.

Nei tipi di reattori più diffusi, quelli ad **acqua bollente** (BWR, *boiling water reactor*) e ad **acqua in pressione** (PWR, *pressure water reactor*), l'acqua funge sia da moderatore sia da **fluido di raffreddamento**, che asporta il calore prodotto nella fissione e lo cede a un circuito secondario in cui circola acqua e dove viene generato vapore per la produzione di energia elettrica (per mezzo di una turbina collegata a un alternatore).

I reattori a fissione più diffusi

Vi è, infine, un tipo di reattore, detto **veloce** o **autofertilizzante**, che, grazie ad accorgimenti particolari, come l'uso di una camicia di uranio -238 posta attorno al nocciolo e che assorbe i neutroni veloci non rallentati dal moderatore, è in grado di produrre più combustibile di quanto ne consuma: infatti l'uranio -238 viene trasformato in plutonio -239 fissile.

Reattore veloce o autofertilizzante

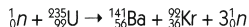
### ■ Fusione nucleare

Per **fusione nucleare** si intende il **processo in cui due nuclei di basso numero atomico** (per esempio, idrogeno,  $^1_1\text{H}$ , cioè con numero atomico 1) **si uniscono e formano un nucleo di numero atomico superiore** (per esempio, elio,  $^4_2\text{He}$ , numero atomico 2). Perché avvenga la fusione nucleare i due nuclei interagenti devono avvicinarsi fra loro vincendo la forza di repulsione elettrostatica dovuta alla loro carica positiva: normalmente questo è possibile solo in gas a temperature di milioni o decine di milioni di gradi, in cui i nuclei si muovono ad altissima velocità a causa del violento moto di agitazione termica. In queste condizioni le particelle sono ionizzate (cioè elettricamente cariche perché gli

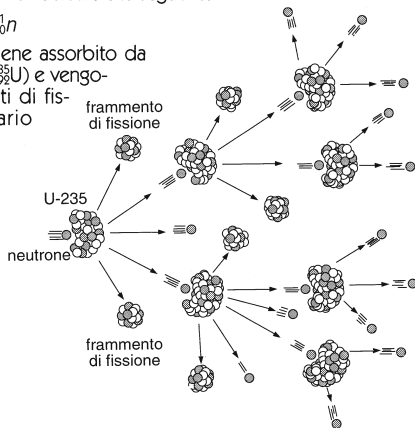
Definizione della fusione nucleare



**2. Fissione nucleare:** Una tipica reazione di fissione nucleare è la seguente:  
**reazione a catena**



dove un neutrone ( ${}_0^1n$ ) viene assorbito da un nucleo di uranio-235 ( ${}_{92}^{235}\text{U}$ ) e vengono prodotti due frammenti di fissione ( ${}_{56}^{141}\text{Ba}$ ) e uno di kripto ( ${}_{36}^{92}\text{Kr}$ ), entrambi instabili, e tre nuovi neutroni. La figura illustra questo processo.



**Il plasma**

atomi hanno perso completamente o in parte gli elettroni) e il gas viene detto **plasma**. È ciò che accade nel Sole e nelle altre stelle, la cui energia è generata da processi di fusione termonucleare che avvengono al loro interno. L'energia proveniente dal Sole, per esempio, si origina da una serie complessa di reazioni, che ha come risultato finale la fusione di quattro nuclei "leggeri" di idrogeno in un nucleo "pesante" di elio, con liberazione di enormi quantità di energia:



Finora, l'uomo è riuscito a innescare la reazione in modo incontrollato e quindi esplosivo (bombe H), oppure per brevissimi istanti in particolari reattori ancora sperimentali. Si pensa che nel futuro la fusione nucleare controllata possa generare energia in grande quantità. Questa prospettiva si basa sull'impiego di isotopi dell'idrogeno, in particolare di *deuterio*  ${}_1^2\text{H}$ , contenuto nell'acqua in ragione di 1 parte ogni 5900 parti di idrogeno, il che ne assicurerebbe una disponibilità praticamente illimitata.

Una reazione considerata con interesse è quella tra deuterio e un altro isotopo instabile dell'idrogeno, il *trizio*,  ${}_1^3\text{H}$  (che si può produrre a sua volta per fusione di due nuclei di deuterio o, più facilmente, bombardando il litio -6 con neutroni):



La maggiore difficoltà tecnologica per realizzare un reattore a fusione è legata a una duplice esigenza: quella di operare a temperature enormi e di dover mantenere confinato il plasma a queste temperature per un tempo opportunamente lungo (*tempo di confinamento*). Tra le soluzioni allo studio per risolvere questo problema vi è quella del **confinamento magnetico**: il plasma viene “contenuto” entro campi magnetici assai intensi generati da magneti disposti in modo da far assumere al plasma certe configurazioni geometriche.

Il riscaldamento del plasma avviene facendolo attraversare da una corrente estremamente intensa oppure bombardandolo con fasci laser di potenza. Si ritiene che un prototipo funzionante di reattore per la fusione non potrà essere realizzato prima di 40-50 anni, perché devono ancora essere risolti formidabili problemi, fra cui la creazione di materiali in grado di sopportare gli effetti corrosivi dovuti all'intenso irraggiamento dei neutroni prodotti dalla fusione nucleare.

## GLOSSARIO

**Radioattività.** Fenomeno per cui certi nuclei instabili emettono spontaneamente radiazioni (raggi  $\alpha$ , raggi  $\beta$  o raggi  $\gamma$ ) trasformandosi in nuclei più stabili.

**Tempo di dimezzamento.** Intervallo di tempo necessario perché si disintegri metà del numero di nuclei di un elemento radioattivo.

**Radioattività artificiale o indotta.** Fenomeno per cui la disintegrazione di nuclei stabili viene provocata bombardandoli con particelle (si ottengono in tal modo i radioisotopi artificiali).

**Difetto di massa.** Differenza tra la massa di

un nucleo calcolata sperimentalmente e la somma delle masse dei nucleoni presi isolatamente.

**Fissione nucleare.** Trasformazione che si verifica quando un nucleo in seguito a bombardamento con neutroni viene spezzato in due nuclei più leggeri (o tre) con liberazione di energia e di altri neutroni che provocano ulteriori fissioni.

**Fusione nucleare.** Trasformazione in cui due nuclei atomici leggeri si uniscono (si “fondono insieme”) dando origine a un nucleo più pesante e liberando energia.

## Test di verifica

**1** Le trasformazioni radioattive differiscono dalle trasformazioni chimiche perché:

- ☐ a comportano trasformazioni nel nucleo degli atomi
- ☐ b sono esplosive
- ☐ c assorbono energia
- ☐ d liberano energia

**2** Possiedono carica elettrica unitaria:

- ☐ a raggi  $\alpha$  ☐ c raggi  $\beta$
- ☐ b raggi  $\gamma$  ☐ d neutroni

**3** Trasformazione durante la quale un nucleo si spezza in due nuclei più leggeri:

- ☐ a decadimento ☐ c fissione
- ☐ b fusione ☐ d emissione  $\beta^+$

**4** Che cosa intendi per dose equivalente e qual è la sua unità di misura?

.....

**5** Se un nucleo emette una particella  $\alpha$ :

- ☐ a il numero di massa aumenta di 1 unità
- ☐ b il numero atomico diminuisce di 2 unità
- ☐ c il numero di massa diminuisce di 2 unità
- ☐ d il numero atomico diminuisce di 4 unità

**6** Nella fissione nucleare i nuclei di  $^{235}_{92}\text{U}$  vengono bombardati con:

- ☐ a protoni ☐ c neutroni
- ☐ b particelle  $\alpha$  ☐ d particelle  $\beta^-$

**7** Il tempo di dimezzamento di un radioisotopo è di 6,00 h. Dopo 24,00 h la massa che rimane di un campione di 10,0 g di radioisotopo sarà di:

- ☐ a 0,625 g ☐ c 5 g
- ☐ b 2,5 g ☐ d 1,25 g

**8** In un reattore nucleare il moderatore serve per:

- ☐ a assorbire i neutroni
- ☐ b accelerare i neutroni
- ☐ c rallentare i neutroni
- ☐ d allontanare il calore

## RISPOSTE

1. a; 2. c; 3. c; 4. v. par. 16.1; 5. b; 6. c; 7. a; 8. c

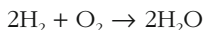
# 17 Chimica inorganica descrittiva

La chimica inorganica descrive le **proprietà degli elementi** in funzione della loro posizione nella tavola periodica e quindi delle rispettive **configurazioni elettroniche**, ne indica lo **stato naturale**, i **metodi industriali e di laboratorio** usati per la loro preparazione e i loro **impieghi**. Descrive inoltre proprietà, metodi di preparazione e utilizzo dei principali **composti** di ogni elemento, tranne la maggior parte di quelli del carbonio, che sono oggetto della chimica organica.

## 17.1 Idrogeno

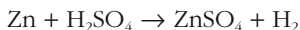
L'**idrogeno** (simbolo H, n. atomico 1, configurazione elettronica  $1s^1$ ) è il primo elemento del sistema periodico. Anche se formalmente viene spesso collocato nel gruppo I A, di fatto non appartiene ad alcun gruppo, avendo proprietà specifiche che lo distinguono da tutti gli altri elementi. È un gas incolore, inodore e insapore, a molecola biatomica  $H_2$  (punto di fusione =  $-259,2^\circ C$ , punto di ebollizione =  $-252,7^\circ C$ ). Presente in piccolissima concentrazione nell'atmosfera terrestre, è invece relativamente abbondante in forma combinata, soprattutto come acqua,  $H_2O$ , e nei composti organici (idrocarburi, carboidrati, lipidi, proteine ecc.), tanto che rappresenta il 15% degli atomi presenti sulla crosta terrestre. È il più abbondante elemento presente nell'Universo (ca 90% degli atomi), costituente della materia delle stelle del gas interstellare. L'**idrogeno** naturale è costituito da tre isotopi: **idrogeno** propriamente detto o **prozio**  $^1H$  (99,984%), **deuterio**  $^2H$  (0,016%) e **trizio**  $^3H$ , radioattivo, presente in percentuale trascurabile. A temperatura ambiente l'idrogeno è chimicamente poco reattivo. Tuttavia, acceso all'aria brucia con fiamma azzurrognola e fortemente calorifica, reagendo violentemente con l'ossigeno,  $O_2$ , per formare acqua:

Proprietà



L'idrogeno forma composti binari molecolari con tutti i non metalli (numero di ossidazione, n.o., +1). Con la maggior parte dei metalli forma composti binari ionici detti *idruri* in cui è presente come ione  $H^-$  (n.o. -1). Negli acidi l'idrogeno è presente in forma dissociabile in ioni  $H^+$  (*protoni*) in soluzione acquosa. In laboratorio il metodo più comune per la preparazione dell'idrogeno è quello che si basa sulla reazione tra un metallo non nobile (per esempio, zinco, Zn) e un acido (per esempio, acido solforico,  $H_2SO_4$ ):

Produzione



Usi

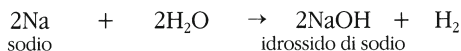
La principale fonte di idrogeno è data da processi di *cracking* catalitico degli idrocarburi oppure dalla reazione dell'ossigeno in difetto o del vapor d'acqua con idrocarburi. Gli impieghi principali dell'idrogeno sono nelle sintesi dell'ammoniaca e del metanolo, nei processi di idrogenazione e nella saldatura e nel taglio dei metalli con la fiamma ossidrica. Allo stato liquido l'idrogeno si usa, generalmente in miscela con l'ossigeno liquido, come propellente per motori a razzo. In futuro, probabilmente, l'uso dell'idrogeno come combustibile (per esempio, come carburante per auto) aumenterà molto, perché la combustione di tale elemento libera un calore elevatissimo e produce sostanze innocue (acqua).

## 17.2 Gruppo I A: metalli alcalini

Proprietà

Gli elementi del gruppo IA sono: **litio (Li), sodio (Na), potassio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs), francio (Fr)**.

Gli atomi dei metalli alcalini possiedono un solo elettrone di valenza, che viene perduto con facilità, dando luogo al corrispondente ione monovalente positivo (n.o. = +1). Per tale motivo i metalli alcalini presentano una reattività molto elevata, tanto più alta quanto maggiore è il numero atomico; in natura, essi non esistono quindi mai allo stato libero, ma sono presenti in forme di composti ionici (sali). I più diffusi e importanti sono il sodio e il potassio; il rubidio e il cesio sono assai rari e il francio è radioattivo ed estremamente raro. Le proprietà chimiche e fisiche dei metalli alcalini variano con regolarità al crescere del numero atomico. Tutti gli elementi del gruppo sono solidi molto teneri, duttili, malleabili e con punti di fusione molto bassi. Se accesi all'aria bruciano con fiamma viva trasformandosi nei corrispondenti ossidi e perossidi; a contatto con l'acqua si trasformano nei rispettivi idrossidi a carattere fortemente basico con sviluppo di idrogeno. Esempio:



Reagiscono con la gran parte dei non metalli (direttamente con alogeni, zolfo, fosforo e idrogeno per dare alogenuri, solfuri, fosfuri e idruri). Vengono in genere preparati per elettrolisi dei sali corrispondenti (soprattutto cloruri) allo stato fuso.

CARATTERISTICHE DEI METALLI ALCALINI (GRUPPO IA)

|                            | <i>litio</i>        | <i>sodio</i>        | <i>potassio</i>     | <i>rubidio</i>      | <i>cesio</i>        | <i>francio</i>      |
|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| simbolo                    | Li                  | Na                  | K                   | Rb                  | Cs                  | Fr                  |
| numero atomico             | 3                   | 11                  | 19                  | 37                  | 55                  | 87                  |
| configurazione elettronica | [He]2s <sup>1</sup> | [Ne]3s <sup>1</sup> | [Ar]4s <sup>1</sup> | [Kr]5s <sup>1</sup> | [Xe]6s <sup>1</sup> | [Rn]7s <sup>1</sup> |
| punto di fusione (°C)      | 180                 | 97,8                | 63,2                | 39                  | 28,5                | –                   |
| punto di ebollizione (°C)  | 1347                | 881,4               | 756,5               | 688                 | 678                 | –                   |

- Litio** È usato nelle pile al litio. Trova importanti applicazioni nel campo nucleare; è impiegato nei reattori nucleari per la sua sezione d'urto che è tra le più basse.
- Sodio** *Stato naturale.* Salgemma (cloruro di sodio), salmarino (cloruro di sodio) disciolto nelle acque del mare in ragione di circa 30 g/l, nitro del Cile (nitrato di sodio), silicati, carbonati, solfati borati. *Preparazione.* Elettrolisi del cloruro di sodio fuso (processo di Downs). *Usi.* nelle luci stradali a vapori di sodio, in lega con il potassio, allo stato fuso, negli scambiatori primari dei reattori nucleari autofertilizzanti come fluido termovettore.  
*Composti.* **Cloruro di sodio** (NaCl) che si ottiene dalle acque del mare per cristallizzazione facendo evaporare l'acqua nelle *saline*; **idrossido di sodio** o **soda caustica** (NaOH), base forte, usata nella fabbricazione della carta, dei detersivi, dei coloranti e delle materie plastiche; **carbonato di sodio** o **soda** ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), usato nell'industria del vetro, dei saponi, della carta e metallurgica, che si produce col metodo Solvay (passando attraverso la preparazione di carbonato acido di sodio,  $\text{NaHCO}_3$  che si decompone in carbonato per riscaldamento):  
 1)  $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$   
 2)  $2\text{NaHCO}_3 \xrightarrow{\text{calore}} \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- Potassio** *Stato naturale.* Silvite (cloruro di potassio), silicati, presente nelle piante. *Preparazione.* Elettrolisi del cloruro fuso. *Usi.* Sotto forma di cloruro, nitrato e solfato nei fertilizzanti.  
*Composti.* **Bromuro di potassio** (KBr) usato in fotografia e come farmaco sedativo; **carbonato di potassio** ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) usato nella fabbricazione del vetro, degli smalti, dei saponi; **clorato di potassio** ( $\text{KClO}_3$ ), energico ossidante; **idrossido di potassio** (KOH), base forte impiegato nella preparazione di saponi molli, nelle pile alcaline a secco e nelle batterie alcaline al nichel-cadmio; **ioduro di potassio** (KI) usato in fotografia.
- Rubidio** Il suo radioisotopo naturale rubidio -87 viene usato nelle tecniche di datazione di campioni geologici (tempo di dimezzamento:  $4,7 \cdot 10^{10}$  anni).
- Cesio** Viene usato soprattutto nelle celle fotoelettriche, data la sua elevata tendenza a emettere elettroni.

## 17.3 Gruppo II A: metalli alcalino-terrosi

Gli elementi del Gruppo II A sono: **berillio (Be)**, **magnesio (Mg)**, **calcio (Ca)**, **stronzio (Sr)**, **bario (Ba)**, **radio (Ra)**.

Gli atomi dei metalli alcalino-terrosi hanno due elettroni di valenza, che tendono a perdere con relativa facilità, formando i corrispondenti ioni bivalenti positivi (n.o. = +2). Sono quindi molto reattivi (la reattività aumenta all'aumentare del numero atomico) e perciò non esistono liberi in natura, ma sempre sotto forma di composti (per la maggior parte costituiti da silicati, solfati e carbonati). Il magnesio e il calcio sono i più diffusi nella crosta terrestre; molto meno abbondanti sono lo stronzio e il bario; scarso il berillio e scarsissimo il radio, che è radioattivo. I metalli alcalino-terrosi presentano notevoli analogie di proprietà chimiche

Proprietà

e fisiche, più strette tra il calcio, lo stronzio, il bario e il radio (si differenziano in parte il berillio e, in misura minore, il magnesio). Hanno maggiore durezza, punto di fusione più alto e densità maggiore rispetto ai metalli alcalini. I loro idrossidi hanno carattere basico, che aumenta con il numero atomico dell'elemento. Reagiscono direttamente con alogeni, ossigeno, carbonio, zolfo e idrogeno formando i corrispondenti alogenuri, ossidi, carburi, solfuri e idruri, tutti composti ionici.

| CARATTERISTICHE DEI METALLI ALCALINO-TERROSI (GRUPPO IIA) |                     |                     |                     |                     |                     |                     |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|   | <i>berillio</i>     | <i>magnesio</i>     | <i>calcio</i>       | <i>stronzio</i>     | <i>bario</i>        | <i>radio</i>        |
| simbolo   | Be                  | Mg                  | Ca                  | Sr                  | Ba                  | Ra                  |
| numero atomico  | 4                   | 12                  | 20                  | 38                  | 56                  | 88                  |
| configurazione elettronica                                | [He]2s <sup>2</sup> | [Ne]3s <sup>2</sup> | [Ar]4s <sup>2</sup> | [Kr]5s <sup>2</sup> | [Xe]6s <sup>2</sup> | [Rn]7s <sup>2</sup> |
| punto di fusione (°C)                                     | 1287                | 649                 | 839                 | 768                 | 727                 | 700                 |
| punto di ebollizione (°C)                                 | ~2500               | 1105                | 1494                | 1381                | 1640                | 1700                |

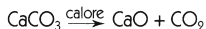
**Berillio** Trova impieghi in campo nucleare (per esempio, come moderatore nel nocciolo dei reattori nucleari) e per la preparazione di leghe per applicazioni aerospaziali.

**Magnesio** *Stato naturale.* Dolomite (carbonato di calcio e magnesio), magnesite (carbonato di magnesio), carnallite (cloruro idrato di magnesio e potassio); silicati, solfati; presenta nell'acqua del mare come ione Mg<sup>2+</sup>. *Preparazione.* Elettrolisi del cloruro di magnesio allo stato fuso. *Usi.* Per la sua leggerezza, il magnesio viene largamente utilizzato in varie leghe nei settori aeronautico e automobilistico.

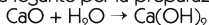
*Composti.* **Carbonato di magnesio** (MgCO<sub>3</sub>) usato per materiali refrattari; **ossido di magnesio** (MgO), usato nella fabbricazione dei refrattari e, in terapia medica, come antiacido; il **solfato di magnesio** (MgSO<sub>4</sub>), utilizzato nelle lavazioni tessili e come lassativo.

*Importanza biologica.* Il magnesio è un elemento essenziale per gli organismi viventi (è, per esempio, contenuto nei tessuti muscolari ed è un componente della clorofilla).

**Calcio** *Stato naturale.* Calcite (carbonato di calcio), costituente delle rocce calcaree (comprendenti anche i marmi); dolomite (carbonato di calcio e magnesio); fluorite (fluoruro di calcio); come ione Ca<sup>2+</sup> è disciolto nelle acque marine e nelle acque dolci, delle quali concorre a determinare la *durezza*. *Preparazione.* Elettrolisi del cloruro fuso. *Usi.* Come riducente e affinanante in metallurgia. *Composti.* Per arrostitimento del calcare (CaCO<sub>3</sub>) si ottiene l'**ossido di calcio o calce viva** (CaO):



che per trattamento con acqua dà l'**idrossido di calcio o calce spenta** [Ca(OH)<sub>2</sub>] impiegata come legante per la preparazione di malte e cementi:



**Solfato di calcio biidrato o gesso** CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O che per riscaldamento dà il **solfato di calcio emiidrato** CaSO<sub>4</sub> · 1/2 H<sub>2</sub>O, noto come gesso da muratore.

**Fosfato tricalcio**, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, impiegato come fertilizzante.

*Importanza biologica.* Il calcio è un elemento essenziale alla vita, presente

in tutti gli organismi vegetali e animali: in questi ultimi si trova in particolare nei denti (come fosfato di calcio) e nelle ossa (come fosfato e carbonato di calcio) e, in forma di ione, nel sangue. Molti organismi marini utilizzano il calcio disciolto nell'acqua per fabbricare conchiglie e scheletri (per esempio, i coralli) calcarei.

**Stronzio** *Stato naturale.* Celestina (solfato di stronzio), stronzianite (carbonato di stronzio). *Usi.* In talune leghe; come assorbitore di gas nei tubi a vuoto; fabbricazione di fuochi artificiali.

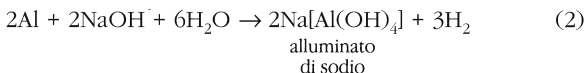
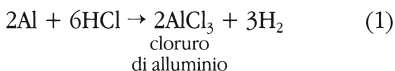
**Bario** *Stato naturale.* Baritina (solfato di bario), whiterite (carbonato di bario). *Composti.* **Ossido di bario** ( $\text{BaO}$ ), additivo per lubrificanti. **Solfato di bario** ( $\text{BaSO}_4$ ), pigmento bianco usato nell'industria della carta e delle pitture e come mezzo di contrasto nell'esame radiologico del tubo digerente. **Nitrato di bario** [ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ] usato in pirotecnica (colora la fiamma in verde).

## 17.4 Gruppo III A

Gli elementi del gruppo III A sono: **boro (B)**, **alluminio (Al)**, **gallio (Ga)**, **indio (In)**, **tallio (Tl)**.

I loro atomi posseggono tre elettroni di valenza e di conseguenza questi elementi presentano in quasi tutti i loro composti, sia molecolari che ionici, numero di ossidazione +3. Per il tallio è importante anche il numero di ossidazione +1. L'alluminio, il gallio, l'indio e il tallio sono solidi, teneri e lucenti, buoni conduttori del calore e dell'elettricità. Il boro è duro, fragile, nero ed è un semimetallo. Si combina con la maggior parte degli elementi. Il carattere metallico di questi elementi aumenta all'aumentare del numero atomico e i loro ossidi assumono carattere progressivamente basico passando dal boro al tallio. L'ossido di alluminio manifesta carattere anfotero. L'alluminio si scioglie negli acidi formando sali di alluminio (1) e nelle basi formando alluminati (2):

Proprietà



Soltanto il boro e l'alluminio hanno rilevante importanza pratica.

| CARATTERISTICHE DEGLI ELEMENTI DEL GRUPPO III A |                       |                       |                              |                              |                                     |
|---|-----------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
|   | boro                  | alluminio             | gallio                       | indio                        | tallio                              |
| simbolo   | B                     | Al                    | Ga                           | In                           | Tl                                  |
| numero atomico                                  | 5                     | 13                    | 31                           | 49                           | 81                                  |
| configurazione elettronica                      | $[\text{He}]2s^22p^1$ | $[\text{Ne}]3s^23p^1$ | $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$ | $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$ | $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$ |
| punto di fusione ( $^{\circ}\text{C}$ )         | 2300                  | 660                   | 29,8                         | 157                          | 303                                 |
| punto di ebollizione ( $^{\circ}\text{C}$ )     | 2550                  | 2467                  | 2403                         | 2000                         | 1460                                |



**Boro** *Stato naturale.* Borace ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), kernite ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); nei soffioni boraciferi (Larderello) come acido borico. *Preparazione.* Per riduzione del triossido di boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) con magnesio o per elettrolisi del fluoborato di potassio,  $\text{KBF}_4$ . *Usi.* Componente di leghe speciali di elevata durezza; elemento drogante nella fabbricazione dei semiconduttori.

*Composti.* Il **borace** è usato per vetri speciali; l'**acido metaborico** ( $\text{HBO}_3$ ) come disinfettante; il **perborato di sodio** ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) come sbiancante nei detersivi.

**Alluminio** *Stato naturale.* Sotto forma di silicati e ossidi in diversi minerali; bauxite (miscela di ossidi e idrossidi di alluminio); corindone (ossido di alluminio cristallino) esistente in varie colorazioni (rubino, zaffiro). *Preparazione.* Si parte della bauxite che viene trasformata in allumina anidra ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sottoposta a elettrolisi allo stato fuso in particolari celle elettrolitiche, in presenza di criolite (fluoruro doppio di Al e Na) usata come fondente; l'alluminio si deposita al catodo della cella elettrolitica. *Usi.* Le particolari caratteristiche di leggerezza, conducibilità termica ed elettrica, resistenza alla corrosione, facilità di lavorazione dell'alluminio ne consentono l'uso in molteplici settori: in lega con rame, zinco, magnesio, manganese, litio, titanio forma leghe leggere impiegate nella costruzione dei mezzi di trasporto, nell'industria elettrica, nell'industria chimica, nel settore dell'edilizia.

*Composti.* **Acetato basico di alluminio.**  $[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OH}]$ , usato come astringente, antisettico, mordente in tintoria. **Tricloruro di alluminio** ( $\text{AlCl}_3$ ), usato come catalizzatore per varie reazioni organiche. **Fosfato di alluminio** ( $\text{AlPO}_4$ ), che trova impiego come fondente per ceramiche, vetro e refrattari.

**Solfato di alluminio idrato**  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ , utilizzato come agente flocculante nel trattamento delle acque inquinate.

## 17.5 Gruppo IV A

Gli elementi del gruppo IV A sono: **carbonio (C)**, **silicio (Si)**, **germanio (Ge)**, **stagno (Sn)**, **piombo (Pb)**.

Proprietà

Questi elementi, pur avendo tutti quattro elettroni di valenza, presentano proprietà abbastanza differenti tra loro. Al crescere del numero atomico gli elementi manifestano proprietà metalliche sempre più spiccate: il carbonio è un non metallo, il silicio e il germanio sono semimetalli, lo stagno e il piombo hanno proprietà metalliche marcate. Il loro numero d'ossidazione è in genere +4, ma può anche essere +2 (nel carbonio, stagno e piombo) e -4 (nel carbonio e nel silicio). Il carbonio e il silicio sono molto diffusi e sono tra gli elementi

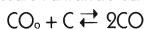
CARATTERISTICHE DEGLI ELEMENTI DEL GRUPPO IV A

|                            | carbonio              | silicio               | germanio                     | stagno                       | piombo                              |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| simbolo                    | C                     | Si                    | Ge                           | Sn                           | Pb                                  |
| numero atomico             | 6                     | 14                    | 32                           | 50                           | 82                                  |
| configurazione elettronica | $[\text{He}]2s^22p^2$ | $[\text{Ne}]3s^23p^2$ | $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$ | $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$ | $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ |
| punto di fusione (°C)      | 3350                  | 1420                  | 937,4                        | 232                          | 327                                 |
| punto di ebollizione (°C)  | 4827                  | 2355                  | 2830                         | 2270                         | 1751                                |

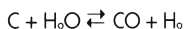
più importanti esistenti in natura: il carbonio è presente in tutte le sostanze organiche ed è quindi il costituente fondamentale di tutti gli esseri viventi, il silicio (dopo l'ossigeno) è il principale elemento costituente della litosfera.

**Carbonio** *Stato naturale.* Grafite e diamante, forme allotropiche cristalline del carbonio; petrolio; carboni fossili (antracite, litantrace, lignite, torba); gas naturale; carbonati (nelle rocce calcaree); diossido di carbonio ( $\text{CO}_2$ ) e ossido di carbonio ( $\text{CO}$ ) nell'atmosfera (per il ciclo del carbonio, v. cap. 21). *Usi.* Il carbonio si usa in forma di carboni artificiali comprendenti: *coke metallurgico*, il residuo solido della distillazione a secco del litantrace, impiegato in metallurgia; *carbone vegetale o di legna*, che si ottiene per distillazione secca del legno, usato come combustibile; *carbone animale*, che si prepara per distillazione secca delle ossa degli animali, utilizzato come decolorante.

*Composti inorganici.* **Monossido di carbonio** ( $\text{CO}$ ), gas incolore, inodore, molto tossico (forma con l'emoglobina un composto stabile che impedisce il trasporto dell'ossigeno da parte del sangue) che si produce quando il carbonio brucia in difetto d'aria, oppure facendo passare l'anidride carbonica su carbone rovente:



Nell'industria si ottiene per riduzione del vapor d'acqua con carbone rovente (la miscela  $\text{CO} + \text{H}_2$  è detta gas d'acqua):



**Diossido di carbonio** o **anidride carbonica** ( $\text{CO}_2$ ), gas incolore, inodore, non tossico, più pesante dell'aria ( $A - 79^\circ\text{C}$  solidifica formando il ghiaccio secco), solubile in acqua con formazione di **acido carbonico** ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) i cui sali sono i **carbonati** (nei quali è presente lo ione  $\text{CO}_3^{2-}$ ) e i **bicarbonati** (nei quali è presente lo ione  $\text{HCO}_3^-$ ).

**Silicio** *Stato naturale.* Silice e quarzo (biossido di silicio); silicati (rocce). *Produzione.* Per riduzione della silice con carbonio ad alta temperatura. *Usi.* Come semiconduttore nei dispositivi elettronici; leghe.

*Composti.* **Silice** ( $\text{SiO}_2$ ) che si può trovare in forme cristalline diverse (quarzo, opale, ametista, calcedonio), impiegata nella produzione del vetro e dei cementi. **Siliconi**, polimeri impiegati nell'industria elettronica e chimica.

**Germanio** *Stato naturale.* In tracce, nei carboni fossili (come ossido di germanio) e in parecchi minerali di stagno, piombo, zinco e arsenico. *Produzione.* Per riduzione, mediante riscaldamento con idrogeno o carbonio, del diossido di germanio, a sua volta ottenuto dai minerali di germanio con diversi passaggi. *Usi.* Negli apparecchi elettronici, dopo purificazione.

**Stagno** *Stato naturale.* Cassiterite (biossido di stagno). *Produzione.* Per riduzione della cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ) con carbone nei forni a riverbero. *Usi.* Per rivestire lamiere di acciaio e come componente di leghe (bronzi, peltro e altre).

**Piombo** *Stato naturale.* Galena (solfuro di piombo); cerussite (carbonato di piombo); anglesite (solfato di piombo). *Produzione.* Per arrostitimento della galena ( $\text{PbS}$ ) e successiva riduzione dell'ossido di piombo ( $\text{PbO}$ ) così ottenuto. *Usi.* Per la fabbricazione di piastre per accumulatori elettrici; come materiale schermante delle radiazioni per la preparazione del peltro (lega in cui è presente insieme a stagno, rame e antimonio).

## 17.6 Gruppo V A

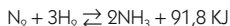
### Proprietà

Gli elementi del gruppo V A sono: **azoto (N)**, **fosforo (P)**, **arsenico (As)**, **antimonio (Sb)**, **bismuto (Bi)**.

L'azoto (un gas) e il fosforo sono non metalli, l'arsenico e l'antimonio sono semimetalli, il bismuto è un metallo. Il carattere acido dei loro ossidi diminuisce scendendo lungo il gruppo. I loro atomi hanno 5 elettroni di valenza. Numeri d'ossidazione comuni a tutti gli elementi del gruppo sono -3, +3, +5, eccetto il bismuto, che manca del n.o. -3. L'azoto e il fosforo danno luogo nella maggior parte dei casi a composti caratterizzati da legami covalenti. Azoto e fosforo sono molto diffusi in natura, a differenza degli altri elementi del gruppo.

| CARATTERISTICHE DEGLI ELEMENTI DEL GRUPPO V A |                                     |                                     |  |  |   |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--|---|
|   | azoto                               | fosforo                             | arsenico   | antimonio  | bismuto   |
| simbolo                                       | N                                   | P                                   | As   | Sb   | Bi  |
| numero atomico                                | 7                                   | 15                                  | 33   | 51   | 83  |
| configurazione elettronica                    | [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup> | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup> | [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup> | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup> |
| punto di fusione (°C)                         | -209,8                              | 44,1                                | 814,5  | 630,7  | 273   |
| punto di ebollizione (°C)                     | -195,8                              | 280                                 | 616  | 1750   | 1560  |

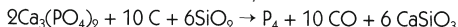
**Azoto** *Stato naturale.* Componente dell'atmosfera (per il 78% in volume) come molecola biatomica N<sub>2</sub>; in forma composta nel nitro del Cile (nitrato di sodio). *Produzione.* Distillazione frazionata dell'aria liquida. *Usi.* Come gas inerte in lavorazioni chimiche o metallurgiche; per la sintesi dell'ammoniaca (NH<sub>3</sub>). *Composti.* **Ammoniaca** (NH<sub>3</sub>) gas incolore, di odore pungente, che si forma nella putrefazione di sostanze organiche azotate, solubilissima in acqua (nella quale si comporta come base debole), prodotta industrialmente per sintesi dagli elementi (processo Haber):



poiché la reazione è esotermica e avviene con diminuzione del numero di moli è favorita dalle basse temperature e dalle alte pressioni (principio di Le Chatelier); principali impieghi: produzione di fertilizzanti, preparazione dell'acido nitrico (HNO<sub>3</sub>), fabbricazione di materie plastiche, fibre sintetiche, coloranti; fluido refrigerante nei frigoriferi. **Acido nitrico** (HNO<sub>3</sub>), un liquido che bolle a 83 °C, acido forte, preparato industrialmente per ossidazione catalitica dell'ammoniaca; si usa nella preparazione di fertilizzanti, di nitrocomposti organici, di coloranti. Con l'ossigeno l'azoto forma numerosi ossidi gassosi: **protossido di azoto** (N<sub>2</sub>O; n.o. dell'azoto +1); **ossido di azoto** (NO; n.o. +2); **triossido di diazoto** o **anidride nitrosa** (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; n.o. +3) che con acqua forma **acido nitroso** (HNO<sub>2</sub>); **diossido di azoto** (NO<sub>2</sub>; n.o. +4); **pentossido di diazoto** o **anidride nitrica** (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; n.o. +5) che con acqua forma acido nitrico. Altri composti dell'azoto sono l'**idrazina** (H<sub>2</sub>N - NH<sub>2</sub>), e l'**idrossilammina** (NH<sub>2</sub>OH).

**Fosforo** *Stato naturale.* Apatite (fosfato di calcio contenente anche fluoro); fosforite (fosfato di calcio). Presente negli acidi nucleici (DNA, RNA), nei composti organici con legami fosforici ad alta energia (ATP), nelle ossa (fosfato di calcio) degli organismi viventi. Il fosforo allo stato elementare si presenta in due forme allotropiche: **fosforo bianco** (P<sub>4</sub>, molto reattivo e tossico) e **fosforo rosso** (solido

covalente, meno reattivo e meno tossico). *Produzione.* Per via elettrotermica a 1400 °C da una miscela di fosfato di calcio, silice e carbone:



*Usi.* Nelle sintesi organiche e nell'industria dei fiammiferi (fosforo rosso). *Composti.* **Pentossido di difosforo** o **anidride fosforica** ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Vari acidi fosforici, tra cui: **acido metafosforico** ( $\text{HPO}_3$ ) **acido pirofosforico** ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), **acido ortofosforico** ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e loro sali (di cui i più importanti sono i **fosfati di calcio** usati come fertilizzanti).

**Arsenico** *Stato naturale.* I vari minerali della classe dei solfuri: arsenopirite ( $\text{FeAsS}$ ), orpimento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), cobaltite ( $\text{CoAsS}$ ). *Usi.* Nella produzione di semiconduttori (come arseniuro di gallio,  $\text{GaAs}$ ), nelle leghe con piombo e antimonio e nella preparazione di insetticidi e farmaci (in forma di composti arsenorganici).

**Antimonio** Trova impiego nella preparazione di leghe con piombo per produrre metalli antifrizione e di leghe con stagno e piombo note come *peltro*. Tra i suoi composti, l'ossido di antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) è usato per la decolorazione del vetro, il pentasolfuro di antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ) nella fabbricazione di fiammiferi.

**Bismuto** Trova impiego nella preparazione di leghe (con lo stagno e il cadmio) a basso punto di fusione e, allo stato liquido, come fluido di scambio termico nei reattori nucleari. Tra i suoi composti, l'ossido di bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) è usato nella produzione di vetri colorati.

## 17.7 Gruppo VI A

Gli elementi del gruppo VI A sono: **ossigeno (O)**, **zolfo (S)**, **selenio (Se)**, **tellurio (Te)**, **polonio (Po)**.

Formano legami impegnando 2, 4 o 6 elettroni, di conseguenza assumono numeri d'ossidazione -2, +4, +6, eccetto l'ossigeno, che ha n.o. -2 mentre assume n.o. -1 nei perossidi (-O-O-). Il polonio manca del n.o. -2. Ossigeno e zolfo sono non metalli, mentre scendendo lungo il gruppo aumenta il carattere metallico degli elementi perché gli elettroni di valenza, con l'aumentare del numero atomico, sono legati meno fortemente: il selenio e il tellurio sono semiconduttori, il polonio è un buon conduttore. In condizioni normali l'ossigeno è un gas, gli altri elementi sono solidi, i cui punti di fusione e di ebollizione aumentano con l'aumentare delle dimensioni atomiche. L'ossigeno ha molecola biatomica ( $\text{O}_2$ ), lo zolfo ottoatomica ( $\text{S}_8$ ).

Proprietà

| CARATTERISTICHE DEGLI ELEMENTI DEL GRUPPO VI A |                       |                       |                              |                              |                                     |
|--|-----------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
|  | <i>ossigeno</i>       | <i>zolfo</i>          | <i>selenio</i>               | <i>tellurio</i>              | <i>polonio</i>                      |
| simbolo  | O                     | S                     | Se                           | Te                           | Po                                  |
| numero atomico                                 | 8                     | 16                    | 34                           | 52                           | 84                                  |
| configurazione elettronica                     | $[\text{He}]2s^22p^4$ | $[\text{Ne}]3s^23p^4$ | $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$ | $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$ | $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$ |
| punto di fusione (°C)                          | -218,8                | 112,8                 | 220                          | 449,8                        | 254                                 |
| punto di ebollizione (°C)                      | -182,96               | 444,6                 | ~685                         | 990                          | 962                                 |

**Ossigeno** *Stato naturale.* L'ossigeno è l'elemento più abbondante della crosta terrestre (di cui costituisce circa il 47% in peso, combinato in particolare in forma di silicati e carbonati). Combinato con l'idrogeno nell'acqua, l'ossigeno forma circa il 90% in peso dell'idrosfera e come elemento libero (in forma di molecola biatomica  $O_2$ ) costituisce circa il 23% in peso dell'atmosfera. Una forma allotropica dell'ossigeno è l'**ozono**, costituita da molecole triatomiche ( $O_3$ ). Si forma per azione dei raggi ultravioletti provenienti dal sole in una fascia della stratosfera (ozonosfera) compresa tra i 15 e i 40 km di altezza. *Proprietà.* L'ossigeno è molto reattivo e si combina praticamente con tutti gli elementi formando ossidi, secondo reazioni che avvengono con sviluppo di calore (dette di **ossidazione** se si svolgono con velocità controllata e di **combustione**, se si svolgono con velocità elevatissima e forte aumento della temperatura). *Produzione e impieghi.* L'ossigeno per usi industriali viene prodotto per distillazione frazionata dell'aria liquida. L'impiego primario dell'ossigeno è nella produzione di acciaio. L'ossigeno viene usato anche nel cannello ossiacetilenico e nel cannello ossidrico per produrre fiamme ad alta temperatura per il taglio e la saldatura dei metalli. Trova impiego anche nei processi di cracking, nella produzione del gas di sintesi, di acido nitrico, degli esplosivi e di molti altri prodotti chimici. L'ossigeno liquido viene usato come propellente per razzi. *Importanza biologica.* Tutti gli esseri viventi sono costituiti in gran parte da ossigeno. Di enorme importanza è la funzione dell'ossigeno nei processi respiratori e nelle reazioni di ossidazione e di combustione, il cui prodotto finale è diossido di carbonio  $CO_2$ : dal diossido di carbonio, l'ossigeno viene riformato in continuazione attraverso il processo di fotosintesi delle piante verdi.

**Zolfo** *Stato naturale.* Allo stato nativo, in vicinanze dei vulcani attivi o spenti; solfuri (pirite, galena, blenda); solfati (gesso, barite); negli organismi viventi (cheratine, albumine). Lo zolfo si presenta in due forme allotropiche: zolfo rombico e zolfo monoclino, differenti per la simmetria dei cristalli. *Produzione.* Viene estratto dai giacimenti in particolare col metodo Frasch, in cui lo zolfo viene fuso nel giacimento e poi spinto in superficie a forte pressione. *Usi.* Principalmente per la produzione di *acido solforico*, a sua volta destinato a numerosi impieghi tra cui figurano la preparazione di farmaci, insetticidi, fertilizzanti, gomme (vulcanizzazione), pasta di legno, detersivi, coloranti, esplosivi.

*Composti.* **Solfuro di idrogeno o acido solfidrico** ( $H_2S$ ). **Diossido di zolfo** ( $SO_2$ ), **triossido di zolfo** ( $SO_3$ ), **acido solforoso** ( $H_2SO_3$ ) e i suoi sali (**solfiti**), **acido solforico** ( $H_2SO_4$ ) e i suoi sali (**solfati**). L'*acido solforico*, il più importante tra gli acidi inorganici, è un liquido denso, fortemente disidratante, preparato industrialmente col metodo di contatto catalitico in cui  $SO_2$  viene ossidato a  $SO_3$  facendolo passare su catalizzatori al vanadio.

## 17.8 Gruppo VII A

Gli elementi del gruppo VII A sono: **fluoro (F)**, **cloro (Cl)**, **bromo (Br)**, **iodio (I)**, **astato (At)** (quest'ultimo radioattivo). Sono tutti elementi tipicamente non metallici, in quanto tendono ad acquistare un elettrone formando ioni monovalenti negativi (e acquisendo in tal modo una configura-

zione elettronica stabile). A temperatura ambiente, il fluoro e il cloro sono gas, il bromo è liquido mentre lo iodio e l'astato sono solidi (allo stato elementare sono tutti presenti come molecole biatomiche). Gli alogeni sono assai reattivi e la reattività è massima nel fluoro, per decrescere gradualmente fino allo iodio: si combinano con i metalli per dare i sali corrispondenti (**alogenuri**); con l'idrogeno formano idruri gassosi, che con acqua danno luogo agli **acidi alogenidrici** (rispettivamente fluoridrico, cloridrico, bromidrico e iodidrico) nei quali il numero di ossidazione degli alogeni è  $-1$ ; eccetto il fluoro, gli altri alogeni presentano diversi numeri di ossidazione compresi tra  $-1$  e  $+7$ . L'acqua di mare contiene grandi quantità di alogeni in forma di sali, in particolare il cloruro di sodio (NaCl), il comune sale da cucina. Il cloro, il fluoro e lo iodio sono importanti oligoelementi nel mondo vegetale e animale. L'astato è invece estremamente raro.

| CARATTERISTICHE DEGLI ALOGENI (GRUPPO VII A) |                       |                       |                              |                              |                                     |
|--|-----------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|
|  | <i>fluoro</i>         | <i>cloro</i>          | <i>bromo</i>                 | <i>iodio</i>                 | <i>astato</i>                       |
| simbolo                                      | F                     | Cl                    | Br                           | I                            | At                                  |
| numero atomico                               | 9                     | 17                    | 35                           | 53                           | 85                                  |
| configurazione elettronica                   | $[\text{He}]2s^22p^5$ | $[\text{Ne}]3s^23p^5$ | $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$ | $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$ | $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$ |
| punto di fusione ( $^{\circ}\text{C}$ )      | $-219,6$              | $-101$                | $-7,2$                       | $113,7$                      | –                                   |
| punto di ebollizione ( $^{\circ}\text{C}$ )  | $-188,1$              | $-34,7$               | $58$                         | $183$                        | –                                   |

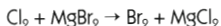
**Fluoro** *Stato naturale.* Fluorite (fluoruro di calcio); criolite (fluoruro di sodio e alluminio); fluoroapatite (fosfato e fluoruro di calcio). *Preparazione.* elettrolisi dell'idrogenofluoruro di potassio allo stato fuso. *Usi.* Preparazione di composti organici fluorurati di largo impiego (per esempio, polietrafluoroetilene e teflon, clorofluorocarburi). *Composti.* **Fluoruro di idrogeno** (HF) che con acqua dà l'**acido fluoridrico**, molto corrosivo (attacca il vetro).

**Cloro** *Stato naturale.* Cloruro di sodio (NaCl) come sal marino e salgemma. *Preparazione.* Elettrolisi del cloruro di sodio fuso o in soluzione. *Usi.* Per le sue proprietà battericide il cloro allo stato elementare è impiegato nella depurazione delle acque; usato anche nella preparazione di cloruro di idrogeno per sintesi diretta con idrogeno.

*Composti.* Il principale è il **cloruro di idrogeno** (HCl), che con acqua dà **acido cloridrico** (noto anche come acido muriatico) dagli svariatissimi impieghi (industria della carta; come sbiancante; preparazione di materie plastiche, tra cui polivinilcloruro o PVC, e fibre sintetiche; preparazione di solventi, farmaci, insetticidi). **Diossido di cloro** ( $\text{ClO}_2$ ), usato nella disinfezione delle acque. **Ipoclorito di sodio** ( $\text{NaClO}$ ) o candeggina. **Ipoclorito di calcio** [ $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ] usato per la disinfezione dei locali. **Clorato di potassio** ( $\text{KClO}_3$ ) e **perclorato di potassio** ( $\text{KClO}_4$ ) usati per la preparazione di farmaci ed esplosivi. Tra i composti organici clorurati: **cloroformio** ( $\text{CHCl}_3$ ) e **trielina** ( $\text{CHCl} = \text{CCl}_2$ ).

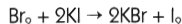
**Bromo** *Stato naturale.* Bromuro di magnesio ( $\text{MgBr}_2$ ) e di potassio (KBr), presenti nel-

l'acqua di mare. *Preparazione.* Dalle acque madri delle saline, per spostamento con cloro:



*Usi.* Nella sintesi organica per preparare composti bromurati. Come **bromuro d'argento** (AgBr), fotosensibile, nelle pellicole fotografiche.

**Iodio** *Stato naturale.* Nelle acque del mare e nelle ceneri di alcune alghe marine sotto forma di ioduri. *Preparazione.* Dagli ioduri per spostamento con cloro o con bromo:



*Usi.* Nell'industria farmaceutica.

## 17.9 Gruppo VIII A: Gas nobili

Gli elementi del gruppo VIII A (detto anche gruppo O) sono: **elio** (He), **neo** (Ne), **argo** (Ar), **Kripto** (Kr), **xeno** (Xe) e **rado** (Rn) (quest'ultimo radioattivo).

Proprietà

Sono tutti gas monoatomici, incolori, insapori e inodori; si distinguono da tutti gli altri elementi per la loro elevata stabilità chimica a causa della loro scarsissima o pressoché nulla tendenza a formare composti: ciò è dovuto alla loro configurazione elettronica esterna che, a eccezione dell'elio, contempla otto elettroni nello strato esterno (*ottetto*). Tutti i gas nobili, sono presenti nell'atmosfera in tracce, a eccezione dell'argo, la cui percentuale in volume supera lo 0,9%. Essi vengono ottenuti come sottoprodotti nell'estrazione di azoto e ossigeno dall'aria liquida.

| CARATTERISTICHE DEI GAS NOBILI (GRUPPO VIII A) |                 |                                     |                                     |  |  |   |
|--|-----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--|---|
|  | <i>elio</i>     | <i>neo</i>                          | <i>argo</i>                         | <i>kripto</i>  | <i>xeno</i>  | <i>rado</i>   |
| simbolo  | He              | Ne                                  | Ar                                  | Kr   | Xe   | Rn  |
| numero atomico                                 | 2               | 10                                  | 18                                  | 36   | 54   | 86  |
| configurazione elettronica                     | 1s <sup>2</sup> | [He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup> | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> | [Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> | [Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> | [Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> |
| punto di fusione (°C)                          | -272            | -249                                | -189                                | -157   | -112   | -71   |
| punto di ebollizione (°C)                      | -269            | -246                                | -186                                | -153   | -107   | -62   |

**Elio** Saldature in atmosfera inerte; atmosfera inerte per la produzione di semiconduttori; refrigerante per superconduttori; gas di riempimento di palloni aerostatici; riempimento di lampade a vapori di mercurio; laser a gas.

**Neo** Riempimento dei tubi di scarica (tubi al neon); saldature in atmosfera inerte; laser a gas.

**Argo** Saldature in atmosfera inerte; lavorazione di metalli quali titanio e zirconio; riempimento dei bulbi delle lampadine elettriche (in miscela con il 20% di azoto); riempimento di lampade a vapori di mercurio; laser a gas.

**Kripto** Saldature in atmosfera inerte; lampadine elettriche; laser a gas.

**Xeno** Lampade fluorescenti; camere a bolle.

**Rado** Radioterapia (come fonte di raggi gamma).

## 17.10 Metalli di transizione

Sono detti metalli di transizione gli elementi appartenenti ai gruppi B (da IB a VIII B) del sistema periodico.

I metalli di transizione comprendono tutti gli elementi con orbite interne non complete di elettroni. Alle quattro serie di essi appartenenti ai periodi lunghi (4°, 5°, 6°, 7° periodo) del sistema periodico corrispondono gli elementi in cui avviene il successivo riempimento degli orbitali  $3d$ ,  $4d$ ,  $5d$ ,  $6d$  (serie di tipo  $d$ ). Ai lantanidi (6° periodo) e agli attinidi (7° periodo) corrispondono gli elementi in cui avviene il successivo riempimento, rispettivamente, degli orbitali  $4f$  e  $5f$  (serie di tipo  $f$ ) (v. cap. 4).

Eccezione il *mercurio* che è liquido, sono tutti solidi ad elevato punto di fusione e di ebollizione, di elevata durezza, buoni conduttori del calore e dell'elettricità, non particolarmente reattivi (alcuni di essi, come l'*oro*, l'*argento*, il *platino*, il *rame* sono detti *metalli nobili* per la scarsa tendenza a combinarsi con gli altri elementi), formano composti di vario colore e potendo formare legami sia con gli elettroni dell'ultimo che del penultimo livello possono avere vari numeri d'ossidazione.

Nelle prime tre serie di tipo  $d$ , i nove elementi costituenti il sottogruppo VIII B presentano forti somiglianze in senso orizzontale e pertanto vengono suddivisi in *tre triadi* orizzontali dette del *ferro*, del *palladio* e del *platino*. Gli elementi di transizione che rivestono maggiore importanza dal punto di vista pratico sono il ferro e il rame.

Proprietà

| CONFIGURAZIONE ELETTRONICA ESTERNA DEGLI ATOMI DEGLI ELEMENTI DI TRANSIZIONE<br>DEL TIPO $d$ E LORO PUNTI DI FUSIONE (IN °C) |      |      |                  |  |      |      |                  |  |      |      |                  |
|--|------|------|------------------|--|------|------|------------------|--|------|------|------------------|
| 1° serie<br>(i livelli fino a $3s^2 3p^6$ sono completi)   |      |      |                  | 2° serie<br>(i livelli fino a $4s^2 4p^6$ sono completi) |      |      |                  | 3° serie<br>(i livelli fino a $5s^2 5p^6$ sono completi) |      |      |                  |
| elemento   | $3d$ | $4s$ | punto di fusione | elemento   | $4d$ | $5s$ | punto di fusione | elemento   | $5d$ | $6s$ | punto di fusione |
| scandio (Sc)   | 1    | 2    | 1539             | ittrio (Y)   | 1    | 2    | 1523±8           | lantano (La)   | 1    | 2    | 920±5            |
| titanio (Ti)   | 2    | 2    | 1660±10          | zirconio (Zr)  | 2    | 2    | 1852±2           | afnio (Hf)   | 2    | 2    | 2227±20          |
| vanadio (V)  | 3    | 2    | 1890±10          | niobio (Nb)  | 4    | 1    | 2468±10          | tantalio (Ta)  | 3    | 2    | 2996             |
| cromo (Cr)   | 5    | 1    | 1857±20          | molibdeno (Mo)   | 5    | 1    | 2617             | tungsteno (W)  | 4    | 2    | 3410±20          |
| manganese (Mn)   | 5    | 2    | 1244±3           | tecnecio (Tc)  | 5    | 2    | 2172             | renio (Re)   | 5    | 2    | 3180             |
| ferro (Fe)   | 6    | 2    | 1535             | rutenio (Ru)   | 7    | 1    | 2310             | osmio (Os)   | 6    | 2    | 3045±30          |
| cobalto (Co)   | 7    | 2    | 1495             | rodio (Rh)   | 8    | 1    | 1966±3           | iridio (Ir)  | 7    | 2    | 2410             |
| nichel (Ni)  | 8    | 2    | 1453             | palladio (Pd)  | 10   | –    | 1552             | platino (Pt)   | 9    | 1    | 1772             |
| rame (Cu)  | 10   | 1    | 1083,4           | argento (Ag)   | 10   | 1    | 961,9            | oro (Au)   | 10   | 1    | 1064,4           |
| zinc (Zn)  | 10   | 2    | 419,6            | cadmio (Cd)  | 10   | 2    | 320,9            | mercurio (Hg)  | 10   | 2    | –38,87           |



periodi

## COLLOCAZIONE DEI METALLI DI TRANSIZIONE NELLA TAVOLA PERIODICA

|    |     |            |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                |
|----|-----|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------------|
| 1° | IIA |            |          |          |          |          |          |          |          |          | IIIA     |                |
| 2° |     | VIII B     |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                |
| 3° |     | IIIB       | IVB      | VB       | VIB      | VII B    |          |          |          | IB       | IIB      |                |
| 4° |     | 21<br>Sc   | 22<br>Ti | 23<br>V  | 24<br>Cr | 25<br>Mn | 26<br>Fe | 27<br>Co | 28<br>Ni | 29<br>Cu | 30<br>Zn | riempimento 3d |
| 5° |     | 39<br>Y    | 40<br>Zr | 41<br>Nb | 42<br>Mo | 43<br>Tc | 44<br>Ru | 45<br>Rh | 46<br>Pd | 47<br>Ag | 48<br>Cd | riempimento 4d |
| 6° |     | 57<br>La*  | 72<br>Hf | 73<br>Ta | 74<br>W  | 75<br>Re | 76<br>Os | 77<br>Ir | 78<br>Pt | 79<br>Au | 80<br>Hg | riempimento 5d |
| 7° |     | 89**<br>Ac |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                |

\* Lantanidi: riempimento degli orbitali 4f

\*\* Attinidi: riempimento degli orbitali 5f

**Cromo**

(gruppo VI B)

*Stato naturale.* Cromite ( $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e in minime quantità nel terreno e negli organismi animali e vegetali.*Produzione.* Dalla cromite attraverso vari passaggi, l'ultimo dei quali è la riduzione di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  con alluminio.*Usi.* Per trattamento della cromite con coke si ottiene una lega ferro-cromo impiegata per la produzione di acciaio inossidabile; altri impieghi in leghe con cobalto, nichel, alluminio, rame e titanio.*Composti.* **Dicromato di potassio** ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), utilizzato nella concia delle pelli, in litografia, per cromatura di oggetti. **Triossido di dicromo** ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ); pigmento verde per vetro, porcellana.**Ferro**

(gruppo VIII B)

*Stato naturale.* È presente nella maggior parte delle rocce ed è un diffuso componente dei silicati; i suoi minerali più importanti sono: *magnetite*, ossido ferroso-ferrico  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , *ematite*, ossido ferrico  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *siderite*, carbonato di ferro  $\text{FeCO}_3$ , *limonite*, ossido idrato di ferro  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , *pirite*, disolfuro di ferro  $\text{FeS}_2$ . È il quarto elemento in ordine di abbondanza sulla superficie terrestre (4,75%) dopo l'ossigeno, il silicio e l'alluminio, nonché il costituente principale (ca 91%) del nucleo centrale della Terra.*Produzione.* In genere avviene per riduzione degli ossidi di ferro con carbon coke negli altoforni, dove viene insufflata aria che ossida il coke o monossido di carbonio, che a sua volta riduce il ferro del minerale a ferro metallico. In tal modo si forma una lega ferro-carbonio (percentuale di carbonio 2-5,5%) detta ghisa che, in seguito, per decarbonizzazione viene trasformata in acciaio (contenuto di carbonio inferiore a 1,8-1,9%).*Usi.* Raramente il ferro viene utilizzato puro (per lo più nella fabbricazione di magneti). Per la gran parte dei suoi impieghi viene utilizzato come ghisa e soprattutto come acciaio (nei numerosi tipi di acciai al carbonio e acciai speciali comprendenti acciai da costruzione, acciai inossidabili, acciai per utensili ecc.).*Composti.* **Ossido ferrico**,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , usato come pigmento, additivo di leghe e lucidante ottico. **Ossido ferroso-ferrico**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , utilizzato nella fabbricazione di elettrodi di magnetite per l'elettrolisi del cloruro di sodio, come pigmento, lucidante e colorante per vetri. **Solfato ferroso**  $\text{FeSO}_4$ , usato come mordente in tintoria, nella preparazione di inchiostri, come protettivo del legno e in fotografia.

*Importanza biologica.* Il ferro entra nella composizione di diversi pigmenti respiratori, come l'emoglobina del sangue, e di importanti enzimi, come la catalasi.

**Rame** *Stato naturale.* Allo stato elementare (rame nativo); solfuri (calcocite  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; calcopirite  $\text{CuFeS}_2$ ), ossidi (cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) e carbonati [malachite  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ].

*Produzione.* Processo pirometallurgico (riduzione degli ossidi con coke); dai solfuri per arrostitimento (viene eliminata una parte dello zolfo e successivamente, attraverso varie fasi si ottiene un prodotto (detto blister che viene raffinato nei convertitori). Rame di massima purezza si ottiene con la raffinazione elettrolitica.

*Usi.* Il rame è il componente di molte leghe, tra cui: bronzo, ottone, cupralluminio, argentana, alpacca, leghe per saldatura ecc. che hanno svariati impieghi. Grazie all'elevata conducibilità elettrica, il rame puro (raffinato elettroliticamente) viene utilizzato soprattutto in elettrotecnica.

*Composti.* **Ossido rameoso**,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , insolubile in acqua, usato nelle vernici per scafi di navi (inibisce la fissazione della vegetazione marina). **Cloruro rameoso**,  $\text{CuCl}$ , che assorbe in soluzione l'ossido di carbonio  $\text{CO}$  ed è quindi usato per depurare le miscele gassose che lo contengono. **Solfato rameico**,  $\text{CuSO}_4$ , usato in miscela col latte di calce (poltiglia bordolese) come anticrittogamico contro la peronospora della vite. **Acetato rameico**  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  che dà il verderame.

**Zinco** *Stato naturale.* Blenda (solfuro di zinco; smithsonite (carbonato di zinco)).  
(gruppo II B) *Produzione.* Riduzione dell'ossido di zinco ( $\text{ZnO}$ ) con carbone.

*Usi.* Per la protezione del ferro contro la corrosione (zincatura); per leghe da fonderia e leghe per lavorazione plastica (laminati, profilati ecc.).

**Mercurio** *Stato naturale.* Talvolta allo stato elementare; cinabro (solfuro mercurico  $\text{HgS}$ ).  
(gruppo II B) *Usi.* Forma con numerosi metalli leghe liquide, pastose o solide, dette *amalgami*; in apparecchi scientifici; nella produzione elettrolitica del cloro e dell'idrossido di sodio.

## Test di verifica

**1** Come si chiamano i composti in cui l'idrogeno si presenta come ione negativo  $H^-$ ?

.....

**2** Scrivere la reazione secondo la quale il potassio reagisce con l'acqua.

.....

**3** Perché i metalli alcalini e alcalino-terrosi non esistono in natura allo stato elementare?

.....

**4** Indicare i composti importanti dell'azoto, come si preparano industrialmente e i loro usi.

.....

**5** Dove e sotto quali forme è presente l'ossigeno in natura?

.....

**6** Quali sono le forme allotropiche dello zolfo? Come si trova lo zolfo in natura e quali sono i suoi acidi?

.....

**7** Perché i gas nobili hanno molecola monoatomica e sono caratterizzati da grande inerzia chimica?

.....

**8** Qual è la caratteristica comune a tutti gli elementi di transizione?

.....

## RISPOSTE

1. idruri; 2. v. paragrafo 17.2; 3. v. paragrafi 17.2-17.3; 4. v. paragrafo 17.6; 5. v. paragrafo 17.7; 6. v. paragrafo 17.7; 7. v. paragrafo 17.9; 8. v. paragrafo 17.10.

---

## **LA CHIMICA DEL CARBONIO**

- 18 - Il carbonio e la chimica organica**
  - 19 - Le classi dei composti organici**
  - 20 - Composti organici di interesse biologico**
  - 21 - Chimica e ambiente**
-

# 18 Il carbonio e la chimica organica

---

Il **carbonio** può essere considerato il più versatile tra gli elementi chimici, in quanto i suoi atomi formano la struttura base di una tale varietà di molecole, quelle dei **composti organici**, che il loro numero supera di gran lunga quello di tutti i composti formati dagli altri elementi (composti inorganici) messi insieme. Ciò è dovuto a una **singolare combinazione di proprietà dell'atomo di carbonio**: per esempio, la sua capacità di formare fino a **quattro legami covalenti** a geometria spaziale tetraedrica, le sue **piccole dimensioni**, la possibilità di formare, con altri atomi di carbonio, **catene**, corte o assai lunghe, lineari o ramificate, oppure chiuse ad anello e, infine, la prerogativa di formare un elevatissimo numero di **isomeri** (molecole costituite dagli stessi atomi, ma disposti in modo differente lungo le molecole stesse o nello spazio).

## 18.1 Proprietà generali dei composti organici

Definizione di chimica organica

La **chimica del carbonio**, definita originariamente dal chimico svedese J.J. Berzelius (1779-1848) come **chimica organica** (1808) quando si pensava che i composti del carbonio potessero essere prodotti solo da organismi viventi, ha per oggetto lo studio di tutti quei composti (naturali o ottenuti per sintesi) aventi una struttura di base di **atomi di carbonio** legati quasi sempre ad **atomi di idrogeno** e spesso ad atomi di altri elementi, soprattutto **ossigeno**, **azoto** e, in misura minore, **zolfo** e **fosforo**.

Le ragioni della grande varietà di composti organici

I composti organici attualmente identificati sono alcuni milioni. Le ragioni di questa enorme varietà di molecole, che testimonia della peculiare tendenza degli atomi di carbonio di legarsi tra di loro, possono essere spiegate in base:

1. alla **tetravalenza dell'atomo di carbonio**, al suo **piccolo raggio atomico** e alla sua **non elevata elettronegatività**, che permettono la formazione di **quattro legami covalenti stabili**  $C-C$ ,  $C-H$ ,  $C-O$ . I legami  $C-C$  possono essere estesi a catene che possono contenere da pochi a migliaia di atomi di carbonio, secondo una varietà di combinazioni quasi infinita.
2. alla possibilità dei composti del carbonio di esistere in due o più **isomeri**, aventi cioè la stessa formula bruta, ma diversa disposizione degli atomi costituenti nella molecola o nello spazio e, conseguentemente, differenti caratteristiche chimiche.

Nei composti organici le forze di attrazione che si instaurano tra le molecole sono attrazioni dipolo istantaneo – dipolo indotto, nel caso di molecole apolari o poco polari

(per esempio, gli idrocarburi), **legami dipolo-dipolo**, nel caso di molecole polari (per esempio, aldeidi e chetoni) o **legami a idrogeno**, nel caso, per esempio, degli alcoli. A causa di questi deboli legami i composti organici liquidi con peso molecolare non troppo elevato hanno *alta tensione di vapore* e, di conseguenza, odorano intensamente e hanno *basso punto di ebollizione*.

I composti organici solidi hanno temperature di fusione che variano in un intervallo da 25 °C a 400 °C, non conducono la corrente e non sono in genere solubili in acqua; sono solubili nei solventi organici (non polari). Portati ad alta temperatura in presenza di aria bruciano con formazione di diossido di carbonio e acqua, mentre scaldati in assenza di aria si decompongono.

## 18.2 Il legame nei composti organici

Il carbonio, con numero atomico 6, presenta nel suo **stato fondamentale** la seguente struttura elettronica:



Dei suoi *quattro* elettroni di valenza ( $2s^2 2p^2$ ) due sono spaiati (quelli che occupano singolarmente due orbitali  $p$ ; il terzo orbitale  $p$  è vuoto):



All'atto della formazione dei legami, l'atomo di carbonio passa in uno *stato eccitato* in cui un elettrone del sottolivello  $2s$  viene promosso nel sotto livello  $2p$  andando a occupare il terzo orbitale vuoto  $p$ ; in queste condizioni ciascun orbitale del livello esterno è occupato da un elettrone singolo. A questo punto interviene l'*ibridazione degli orbitali* (v. cap. 5): l'orbitale  $2s$  e gli orbitali  $2p$  si "mescolano", formando **orbitali atomici ibridi** aventi uguale forma e uguale energia. Sono questi orbitali ibridi che il carbonio utilizza per formare legami con altri atomi.

Gli orbitali atomici ibridi del carbonio

Se si lega con quattro atomi, utilizza **quattro orbitali ibridi  $sp^3$**  (derivanti dalla combinazione di un orbitale  $s$  e tre orbitali  $p$ ) ospitanti ciascuno un elettrone; se si lega con tre atomi, utilizza **tre orbitali ibridi  $sp^2$**  (un orbitale  $s$  + due orbitali  $p$ ) e un orbitale  $p$  non ibridato; infine, se si lega con due atomi utilizza **due orbitali ibridi  $sp$**  (un orbitale  $s$  + un orbitale  $p$ ) e due orbitali  $p$  non ibridati.

### ■ Ibridazione $sp^3$

Gli orbitali ibridi  $sp^3$  sono diretti nello spazio ai vertici di un

tetraedro avente per centro l'atomo di carbonio e formano tra di loro angoli di  $109,5^\circ$ . Quando i quattro orbitali atomici ibridi  $sp^3$  di un atomo di carbonio si sovrappongono agli orbitali  $1s$  di quattro atomi di idrogeno, si formano quattro **legami covalenti  $\sigma$**  (C—H) a orientazione tetraedrica che rappresentano la molecola del metano. Il legame C—C tra due atomi di carbonio ibridati  $sp^3$  è dovuto alla sovrapposizione di due orbitali  $sp^3$  (è anch'esso un legame di tipo  $\sigma$ ): è questo il tipo di legame tra gli atomi di carbonio negli idrocarburi *saturi* (alcani; v. cap. 19), cosiddetti perché in essi sono presenti solo *legami singoli* tra atomi di carbonio.

### ■ Ibridazione $sp^2$

Interviene quando il carbonio si lega a tre atomi. I tre orbitali ibridi  $sp^2$  (ospitanti tre elettroni) sono disposti su un piano, orientati ai vertici di un triangolo equilatero; il quarto elettrone del carbonio occupa un orbitale  $p$  non ibridato, il cui asse è perpendicolare al piano degli orbitali  $sp^2$ . Quando due atomi di carbonio ibridati  $sp^2$  si legano tra di loro, la sovrapposizione di due orbitali  $sp^2$  (uno per ciascun atomo di carbonio) porta alla formazione di un legame  $\sigma$  (C—C); inoltre, anche i due orbitali  $p$  non ibridati di ciascun atomo di carbonio possono sovrapporsi dando luogo a un **secondo legame covalente  $\pi$** , la cui nube elettronica si estende al di sopra e al di sotto del piano su cui sono disposti i legami  $\sigma$  (v. riquadro 3, pag. 62). In tal modo, i due atomi di carbonio sono uniti da un **doppio legame**. I composti contenenti un doppio legame C=C sono detti *insaturi* (tali sono gli idrocarburi della serie degli *alcheni*).

### ■ Ibridazione $sp$

Interviene quando il carbonio si lega a due atomi. I due orbitali ibridi  $sp$  (ospitanti due elettroni) sono orientati a  $180^\circ$  da parti opposte rispetto all'atomo di carbonio. Gli altri due elettroni occupano due orbitali  $p$  perpendicolari tra di loro e all'asse degli orbitali  $sp$ . Due atomi di carbonio ibridati  $sp$  possono legarsi con un legame  $\sigma$  (dovuto alla sovrapposizione di due orbitali  $sp$ ) e con **due legami  $\pi$**  dovuti alla sovrapposizione delle due coppie di orbitali  $p$ . In tal modo i due atomi di carbonio risultano uniti da un **triplo legame** (C≡C).

I composti contenenti un triplo legame sono anch'essi insaturi (comprendono gli idrocarburi della serie degli *alchini*).

### ■ Ibridazione $sp^2$ e delocalizzazione elettronica

Quando sei atomi di carbonio ibridati  $sp^2$  formano una catena che si chiude ad anello (come nel caso dell'anello esaatomico del benzene) gli orbitali  $p$  di ciascun carbonio,

Nello stato di ibridazione  $sp^2$  il carbonio forma tre legami  $\sigma$  e un legame  $\pi$

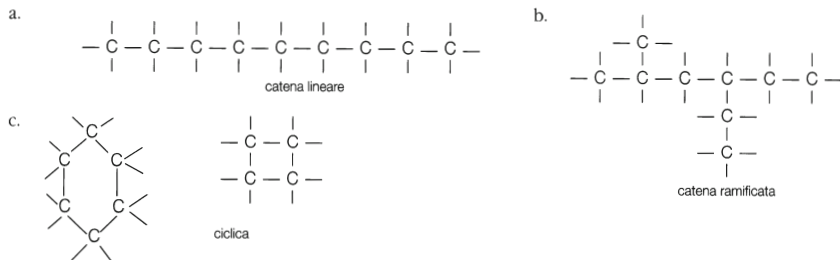
Nello stato di ibridazione  $sp$  il carbonio forma due legami  $\sigma$  e due legami  $\pi$

anziché sovrapporsi a coppie distinte, si sovrappongono ciascuno parzialmente agli orbitali *p* dei due atomi di carbonio adiacenti in modo da dare origine a un **legame  $\pi$  delocalizzato**, cioè esteso a tutta la molecola. Tale legame è rappresentato da due nuvole di elettroni da entrambi i lati del piano degli atomi di carbonio. La particolare struttura insatura descritta è tipica del benzene e degli idrocarburi aromatici (v. cap. 19).

Legami  $\pi$   
delocalizzato  
nel benzene

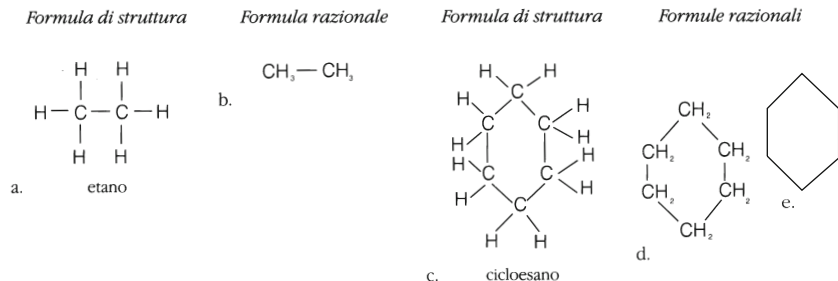
Nei composti organici, la struttura di base degli atomi di carbonio può essere a catena lineare (a); a catena ramificata (b) o ciclica (c).

Tipi di strutture più  
comuni nei  
composti organici



## 18.3 Formule di struttura e formule razionali. Isomeria

In chimica organica è utile la rappresentazione dei composti mediante la **formula di struttura** (a), che evidenzia tutti i legami fra gli atomi di una molecola, o più concisamente, mediante la **formula razionale** (b), nella quale sono evidenziati soltanto i legami carbonio-carbonio o tra il carbonio e un eteroatomo. Per i composti ciclici, se gli atomi di carbonio sono gli unici che formano l'anello, questo viene rappresentato semplicemente con un poligono.





## ■ L'isomeria

È detto **isomeria** il fenomeno per cui due o più composti aventi la stessa formula bruta, differiscono nella formula razionale (**isomeria di struttura**) o, pur avendo la stessa formula razionale, presentano una diversa disposizione relativa degli atomi nello spazio (**isomeria spaziale o stereoisomeria**). L'isomeria di struttura si distingue in: isomeria di catena, isomeria di posizione, isomeria di gruppo funzionale. Nei primi due casi di isomeria di struttura riportati dalla tabella 18.1 gli isomeri si distinguono sensibilmente nelle proprietà fisiche e nel comportamento chimico; nell'ultimo caso sono composti completamente diversi.

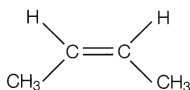
Isomeria di  
struttura

**Tabella 18.1**  
**ESEMPI DI ISOMERIA DI STRUTTURA**

|   | formula grezza | formula di struttura degli isomeri  |
|---|----------------|---|
| diversa disposizione degli atomi di carbonio<br>(isomeria di catena)  | $C_4H_{10}$    | $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ <i>normal</i> -butano<br>$CH_3 - CH - CH_3$ <i>iso</i> -butano<br>$ $<br>$CH_3$ |
| diversa collocazione dei sostituenti<br>(isomeria di posizione)   | $C_3H_7Cl$     | $CH_3 - CH_2 - CH_2 - Cl$ 1-cloropropano<br>$CH_3 - CH - CH_3$ 2-cloropropano<br>$ $<br>$Cl$                |
| diversa natura dei gruppi funzionali (gli isomeri sono composti completamente diversi)<br>(isomeria di gruppo funzionale) | $C_2H_6O$      | $CH_3 - O - CH_3$ etere dimetilico<br>$CH_3 - CH_2 - OH$ alcol etilico (etanolo)                            |

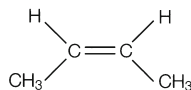
L'isomeria spaziale  
o stereoisomeria

L'isomeria spaziale o stereoisomeria si distingue in *isomeria geometrica* e *isomeria ottica*. L'**isomeria geometrica** si presenta quando in un composto è presente un doppio legame, come per esempio nel 2-butene:



isomero *trans*

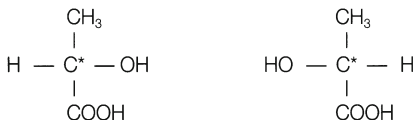
2 - butene



isomero *cis*

Gli isomeri *trans* e *cis* hanno in genere diverse proprietà fisiche. L'**isomeria ottica** interviene quando in un composto è presente un atomo di carbonio detto **chirale** o **asimmetrico** in

quanto è legato a quattro sostituenti diversi: in tal caso il composto può esistere in due forme (**enantiomeri**) che differiscono in quanto sono l'una l'immagine speculare dell'altra e quindi non sovrapponibili (come la mano destra e la mano sinistra). Le molecole degli enantiomeri sono appunto dette chirali (dal greco *khéir*, mano). L'acido lattico, ad esempio, può esistere in due forme enantiomere ( $C^*$  = atomo di carbonio chirale).



Gli enantiomeri sono detti anche **antipodi ottici** perché ruotano da parti opposte il piano della luce polarizzata (la luce polarizzata è costituita da onde che oscillano nello stesso piano): l'enantiomero che lo ruota verso sinistra (in senso antiorario), indicato con  $(-)$ , si dice **levogiro**, quello che lo ruota verso destra (in senso orario) si dice **destrogiro**  $(+)$ . Tutte le altre proprietà chimiche e fisiche degli enantiomeri sono uguali. Essi tuttavia reagiscono in modo diverso con sostanze chirali. Quando i due enantiomeri sono presenti in parti uguali si ha un racemo, otticamente inattivo. Se la disposizione dei sostituenti è tale che uno stereoisomero non possa risultare l'immagine speculare di un altro né sovrapponibile, esso è detto **diastereoisomero** o **diastereomero**. Il numero massimo di diastereomeri è  $2^n$ , dove  $n$  è il numero di atomi di carbonio chirali presenti nella molecola. Quando una molecola è sovrapponibile alla sua immagine speculare, pur contenendo atomi di carbonio chirali, risulta otticamente inattiva e il composto è detto **meso**.

Diastereoisomeria  
(o diastereomeria)

## 18.4 Classificazione dei composti organici.

### Gruppi funzionali

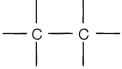
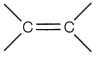
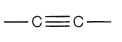
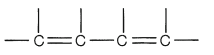







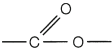
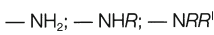

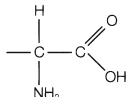
In termini generali i composti organici possono essere classificati in rapporto alla *forma della molecola*, distinguendo:

1. **composti alifatici**, in cui la molecola è formata da una catena lineare o ramificata di atomi di carbonio (*alifatici aciclici*) o da una catena chiusa ad anello, ma non di tipo benzenico (*alifatici ciclici*);
2. **composti aromatici**, in cui sono presenti una o più strutture ad anello di tipo benzenico;
3. **composti eterociclici**, in cui è presente un anello formato, oltre che da carbonio, da altri atomi (ossigeno, azoto, zolfo).

La classificazione più sistematica dei composti organici è quella che si basa sulla presenza nella molecola di uno o più **gruppi funzionali**.

Classificazione  
in base alla forma  
della molecola

Classificazione in  
base ai gruppi  
funzionali

| <b>Tabella 18.2</b><br><b>I PRINCIPALI GRUPPI FUNZIONALI E LE RELATIVE CLASSI DI COMPOSTI ORGANICI</b> |                            |   |
|--|----------------------------|---|
| gruppo funzionale<br>struttura   | nome                       | classe<br>di composto   |
|                       | legami<br>semplici         | idrocarburo alifatico<br>saturato (alcani)  |
|                       | doppio<br>legame           | idrocarburo alifatico<br>insaturato (alcheni)   |
|                       | triplo<br>legame           | idrocarburo alifatico<br>insaturato (alchini)   |
|                        | due doppi legami           | dieni   |
|                       | anello<br>benzenico        | idrocarburi aromatici<br>(areni)  |
|                       | ossidrilie                 | alcoli<br>fenoli  |
|                       | carbonile                  |  aldeidi  chetoni |
|                       | etereo                     | eteri   |
|                       | carbossile                 | acidi<br>carbossilici   |
|                     | estereo                    | esteri  |
|                      | amminico                   | ammine  |
|                     | ammidico                   | ammidi  |
|                     | amminico<br>e carbossilico | amminoacidi   |

Un **gruppo funzionale** è un raggruppamento di atomi che per la loro natura e il tipo di legame che li unisce conferisce alle molecole in cui è presente peculiari caratteristiche chimiche e fisiche più o meno indipendenti dalla struttura molecolare complessiva. Nella tabella 18.2 sono riportate le principali classi di composti organici (che saranno esaminate nel capitolo 19) e i corrispondenti gruppi funzionali.

Definizione dei gruppi funzionali

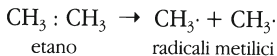
## 18.5 Reazioni organiche

Il sito più reattivo di una molecola organica è generalmente in corrispondenza del gruppo funzionale. Le reazioni avvengono con la rottura di legami covalenti che dà origine alla formazione di specie intermedie (*radicali o ioni*) dalle quali si forma poi il prodotto finale.

Meccanismo delle reazioni organiche

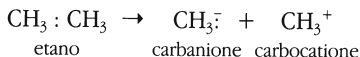
Nelle **reazioni radicaliche** le specie intermedie sono **radicali** ossia specie chimiche aventi un elettrone spaiato (nella rottura del legame ciascuna specie trattiene un elettrone):

Reazioni radicaliche



Nelle **reazioni ioniche** le specie intermedie sono costituite da ioni in quanto la coppia di elettroni di legame viene tratteneuta da una delle due specie che assume carica negativa (*carbanione*), mentre l'altra assume carica positiva (*carbocatione*):

Reazioni ioniche



Sono detti **nucleofili** i reagenti donatori di elettroni, cioè: – gli *ioni negativi* ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ;  $\text{RO}^-$  e  $\text{R}^-$ , carbanioni, dove  $\text{R}$  è un *radicale alchilico*, cioè il residuo della molecola di un idrocarburo privata di un atomo di idrogeno);

Reagenti nucleofili ed elettrofili

– i gruppi atomici aventi *doppietti elettronici non condivisi* ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ );

– le molecole con elettroni  $\pi$  (alcheni, alchini, benzene).

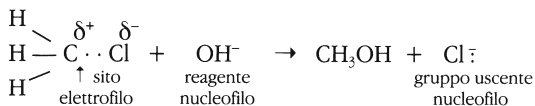
I reagenti nucleofili reagiscono con il sito di una specie chimica in cui vi è un atomo *carente di elettroni* (sito elettrofilo). Sono detti **elettrofili** i reagenti accettori di elettroni e cioè *ioni positivi* ( $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ;  $\text{R}^+$ , carbocatione) o gruppi atomici *carenti di elettroni* ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ). Reagiscono con atomi ricchi di elettroni (siti nucleofili).

I reagenti nucleofili sono basi di Lewis, gli elettrofili acidi di Lewis.

### ■ Le più comuni reazioni organiche

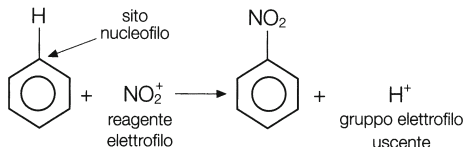
Nelle *reazioni di sostituzione nucleofila* un reagente nucleofilo sostituisce un gruppo nucleofilo:

Reazioni di sostituzione nucleofila



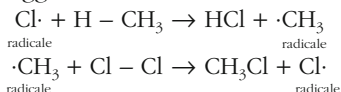
Reazioni di  
sostituzione  
elettrofila

Nelle *reazioni di sostituzione elettrofila* un reagente elettrofilo sostituisce un gruppo elettrofilo:



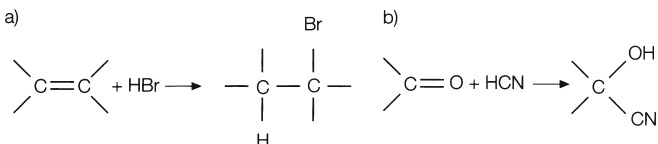
Reazioni di  
sostituzione  
radicalica

Nelle reazioni di sostituzione radicalica, un radicale reagisce con una molecola, liberando un secondo radicale, come nei seguenti due passaggi della clorurazione del metano ( $\text{CH}_4$ ):



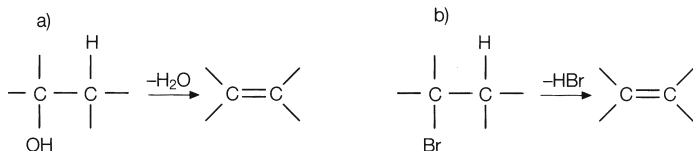
Reazioni di  
addizione

Le *reazioni di addizione* sono tipiche dei composti a doppio o a triplo legame:



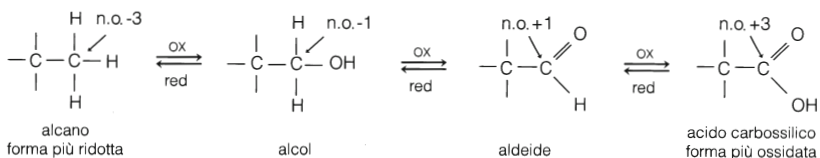
Reazioni di  
eliminazione

Nelle *reazioni di eliminazione* si forma un legame insaturo per eliminazione di atomi o gruppi di atomi legati a due atomi di carbonio adiacenti:



Reazione di  
ossidazione

Nelle *reazioni di ossidazione* un agente ossidante ossida (riducendosi) l'atomo o gli atomi di carbonio aumentando il numero di ossidazione (n.o.).



Nelle *reazioni di riduzione* un agente riducente provoca la diminuzione del numero di ossidazione del carbonio.

Reazioni di riduzione

Nelle *reazioni di trasposizione*, attraverso la formazione di specie intermedie, un atomo o un gruppo atomico migra da un punto a un altro della molecola.

Reazioni di trasposizione

## GLOSSARIO

**Composti saturi.** Non contengono legami multipli.

**Composti insaturi.** Contengono doppi o tripli legami.

**Delocalizzazione elettronica.** Distribuzione degli elettroni di valenza su più di due atomi di carbonio.

**Formula razionale.** Formula nella quale sono evidenziati soltanto i legami carbonio-carbonio o carbonio-eteroatomo.

**Isomeria.** Fenomeno per cui due o più composti hanno la stessa formula bruta, ma una diversa disposizione degli atomi nella molecola o nello spazio.

**Gruppo funzionale.** Gruppo di atomi che conferisce alla molecola proprietà tipiche.

**Reagenti nucleofili ed elettrofili.** Reagenti donatori e rispettivamente accettori di elettroni.

## Test di verifica

**1** Perché i composti organici hanno mediamente punti di ebollizione e di fusione più bassi dei composti inorganici?

.....

**2** Quale tipo di ibridazione utilizza il carbonio nei composti a doppio legame?

.....

**3** In cosa consiste la delocalizzazione elettronica?

.....

**4** Per quale motivo i composti organici non sono definiti dalle formule brute?

.....

**5** Qual è la differenza tra reagente elettrofilo e nucleofilo?

.....

### RISPOSTE

1. p. 205; 2.  $sp^2$ ; 3. p. 206; 4. p. 206; 5. p. 211.

# 19 Le classi dei composti organici

---

I numerosissimi **composti organici** possono essere raggruppati in **classi** dalle proprietà relativamente omogenee, facendo riferimento al **gruppo funzionale** o ai **gruppi funzionali** presenti nella loro molecola, dai quali dipendono in larga misura le caratteristiche chimiche dei composti stessi, quali i **metodi di preparazione** e i **tipi di reazioni** che li contraddistinguono. I composti organici più semplici sono gli **idrocarburi** e da questi possono essere considerate formalmente derivate le altre classi di composti organici, in seguito all'aggiunta a un residuo idrocarburico dei singoli atomi o degli insiemi di atomi che costituiscono i gruppi funzionali. Oltre agli idrocarburi, le principali classi di composti organici comprendono gli **alcoli** e i **fenoli**, le **aldeidi** e i **chetoni**, gli **acidi carbossilici** e i loro derivati, le **ammine**, i **composti polifunzionali** e i **composti eterociclici**.

## 19.1 Gli idrocarburi

Gli idrocarburi costituiscono una vasta classe di composti organici binari contenenti **atomi di carbonio (C)** e **idrogeno (H)**.

Dagli idrocarburi derivano formalmente, per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con gruppi funzionali, le varie classi di composti organici.

Gli idrocarburi sono suddivisi in due grandi gruppi: *idrocarburi alifatici* e *idrocarburi aromatici* (v. tab. 19.1).

Idrocarburi alifatici

Gli **idrocarburi alifatici** comprendono tutti i composti che non contengono nella propria molecola anelli benzenici.

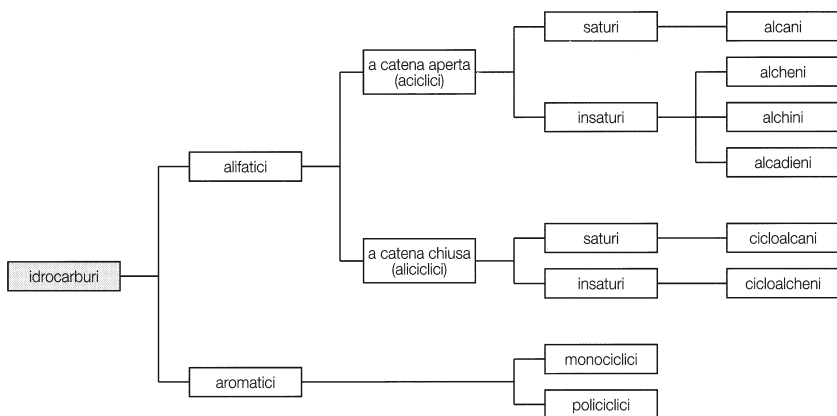
Negli idrocarburi a *catena aperta* gli atomi di carbonio sono legati tra di loro in catene lineari o ramificate; negli idrocarburi *alicyclici* le catene sono chiuse ad anello. Gli idrocarburi sono inoltre distinti in *saturi* o *insaturi* a seconda che contengano, rispettivamente, solo *legami semplici*, oppure anche *doppi* o *tripli legami*.

Ciascuna famiglia di idrocarburi alifatici (alcani, alcheni, alchini, cicloalcani, cicloalcheni) è rappresentabile da una stessa formula generale (costituisce una **serie omologa**).

Idrocarburi aromatici

Gli **idrocarburi aromatici** o **areni** si distinguono a seconda che contengano un solo anello benzenico o più anelli benzenici condensati in *monociclici* e *policiclici*.

**Tabella 19.1**  
SCHEMA DI SUDDIVISIONE DEGLI IDROCARBURI



Una proprietà comune degli idrocarburi è quella di essere **insolubili in solventi polari** (come l'acqua) e di essere **molto solubili in solventi poco polari o apolari** (etere, tetracloruro di carbonio). Il loro punto di ebollizione aumenta all'aumentare del numero di atomi di carbonio (e diminuisce all'aumentare del grado di ramificazione). Gli idrocarburi contenenti fino a 4 atomi di carbonio sono *gas*, quelli fino a 15-16 atomi di carbonio sono *liquidi*, quelli con un numero maggiore di atomi di carbonio sono *solidi*. Gli idrocarburi insaturi sono in genere più reattivi di quelli saturi. Gli idrocarburi aromatici si caratterizzano per l'elevata stabilità chimica dell'anello benzenico, per cui risulta molto difficile spezzarlo o addizionarvi atomi, mentre è più facile sostituire gli atomi di idrogeno legati all'anello con altri atomi o gruppi di atomi.

Le fonti principali degli idrocarburi sono il **carbone fossile**, il **gas naturale** (costituito per circa il 99% da metano) e soprattutto il **petrolio**. Gli idrocarburi presenti nel petrolio sono alcune centinaia, mediamente rappresentati, per l'80%, da idrocarburi alifatici e, per il 20%, da idrocarburi aromatici.

Il sistema di nomenclatura IUPAC, valido per gli idrocarburi e per qualsiasi composto organico, assegna i nomi ai composti in base alle seguenti regole.

1. Si numera la **sequenza più lunga di atomi di carbonio** e si dà il nome in base al numero di atomi di carbonio; si inizia la numerazione in modo che la posizione dei sostituenti (radicali alchilici, gruppi funzionali, catene laterali) sia

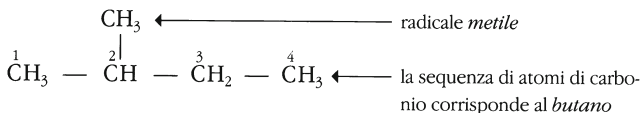
Caratteristiche generali degli idrocarburi

Fonti degli idrocarburi

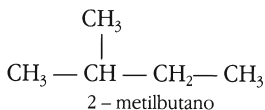
Norme IUPAC per la nomenclatura dei composti organici



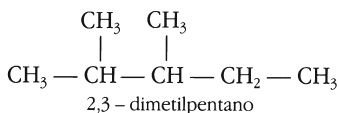
indicata con i numeri più bassi possibile; per esempio:



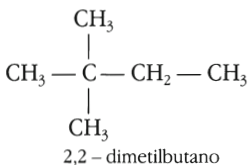
2. I **radicali presenti nella catena** vanno nominati in ordine alfabetico e per ogni radicale va specificata la posizione del carbonio al quale si trova legato; per esempio:



3. Se un **radicale si ripete più volte**, si indicano le rispettive posizioni e si antepone al suo nome il prefisso di-, tri-, tetra- ecc.; per esempio:



4. Se lo **stesso radicale compare due volte** legato a uno stesso atomo di carbonio, il numero di posizione va ripetuto; per esempio:



## 19.2 Gli idrocarburi a catena aperta

Gli idrocarburi a catena aperta si distinguono in quattro gruppi di composti: gli *alcani*, o *paraffine*, che sono idrocarburi saturi; gli *alcheni*, od *olefine*, che sono idrocarburi insaturi per la presenza di un doppio legame; gli *alchini*, che sono idrocarburi insaturi per la presenza di un triplo legame; gli *alcadieni*, o *dieni*, caratterizzati dalla presenza di due doppi legami.

## ■ Alcani (paraffine)

Possiedono tutti gli atomi di carbonio (C) nello stato di ibridazione  $sp^3$  e quindi sono **idrocarburi saturi** in quanto in essi si stabiliscono **legami semplici di tipo  $\sigma$** , C—C e C—H. Hanno formula generale  $C_n H_{2n+2}$ .

In base alle norme IUPAC, i nomi degli alcani hanno desinenza **–ano** e (a parte i primi quattro termini che hanno conservato la denominazione tradizionale) un prefisso che deriva dalla nomenclatura greca o latina (*pent–*, *es–*, *ept–* ecc.) (v. tab. 19.2).

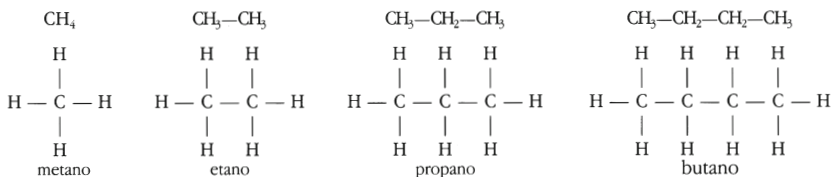
Ciascun alcano con più di 3 atomi di carbonio presenta un numero di isomeri tanto maggiore, quanto maggiore è il numero di atomi di carbonio della catena. Per assegnare il nome a questi isomeri (tutti a catena ramificata) occorre definire il significato di **radicale alchilico** e seguire le norme IUPAC.

Un **radicale alchilico** è il residuo della molecola di un alcano privata di un atomo di idrogeno (viene indicato con **R**): prende il nome dell'alcano dal quale deriva sostituendo alla desinenza **–ano** la desinenza **–ile**, e possiede un elettrone spaiato. Per esempio, il **radicale metile** è  $\dot{C}H_3$ , il **radicale etile** è  $CH_3-\dot{C}H_2$ , il **radicale butile** è  $CH_3-CH_2-\dot{C}H_2$ .

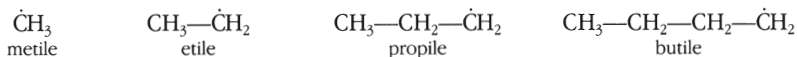
Nomenclatura degli alcani

Radicale alchilico

### a) Alcani



### b) Radicali alchilici

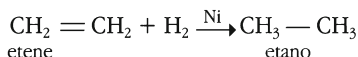
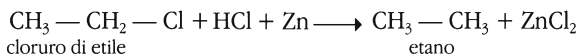


**Tabella 19.2**  
**PROPRIETÀ DEI PRIMI DIECI ALCANI LINEARI**

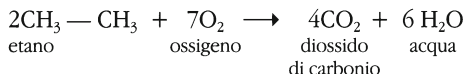
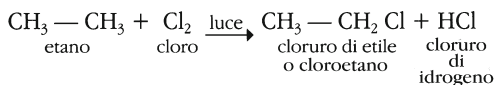
| nome    | formula                        | punto di ebollizione (°C) | nome   | formula                         | punto di ebollizione (°C) |
|---------|--------------------------------|---------------------------|--------|---------------------------------|---------------------------|
| metano  | CH <sub>4</sub>                | –161,5                    | esano  | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>  | 68,7                      |
| etano   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | – 88,6                    | eptano | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | 98,4                      |
| propano | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | – 42,1                    | ottano | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>  | 125,7                     |
| butano  | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | – 0,5                     | nonano | C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>  | 150,8                     |
| pentano | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | 36,1                      | decano | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> | 174,1                     |

Preparazione degli alcani

Gli alcani si possono preparare:

1. per *addizione di idrogeno agli alcheni* in presenza di un catalizzatore:2. per *trattamento di un alogenuro alchilico* con HCl e zinco:

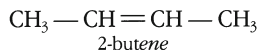
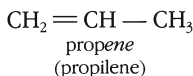
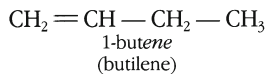
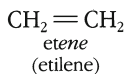
Reazioni degli alcani

1. **Combustione:**2. **Alogenazione** (sostituzione radicalica):**Alcheni (olefine)**

Sono **idrocarburi insaturi** per la presenza di un **doppio legame** tra due atomi di carbonio nello stato di ibridazione  $sp^2$ . Il doppio legame alchenico,  $\text{C}=\text{C}$ , è formato quindi da un **legame  $\sigma$**  e da un **legame  $\pi$** . Gli alcheni hanno formula generale  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ .

Nomenclatura degli alcheni

Oltre a quanto detto per gli alcani, si assegna la desinenza **-ene** (in sostituzione di **-ano** del corrispondente alcano) al nome dell'idrocarburo, identificando con un numero il primo atomo di carbonio interessato dal doppio legame:

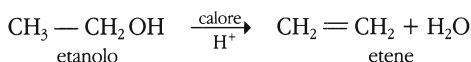


Gli alcheni possono presentare isomeria *cis-trans* (v. cap. 18). Tale isomeria non esiste se uno dei due atomi di carbonio coinvolti nel doppio legame porta due gruppi uguali.

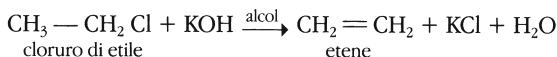
Preparazione degli alcheni

Gli alcheni si ottengono generalmente con una reazione di eliminazione, a partire da composti saturi.

1. *Eliminazione di acqua da un alcol* in presenza di un acido ( $\text{H}^+$ ) come catalizzatore:



2. *Eliminazione di una molecola di idracido da un alogenuro alchilico*, operando con idrossido di potassio, KOH, in soluzione alcolica:

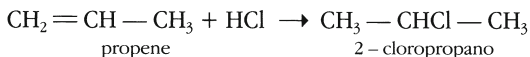


Le reazioni tipiche degli alcheni sono quelle di *addizione elettrofila* al doppio legame. In certe condizioni (luce ultravioletta, presenza di perossidi), si possono avere reazioni di *addizione radicalica*. Nell'addizione elettrofila vale la **regola di Markovnikov**, secondo cui, nell'addizione di un composto contenente idrogeno, l'atomo di idrogeno si lega al carbonio del doppio legame unito al maggior numero di atomi di idrogeno.

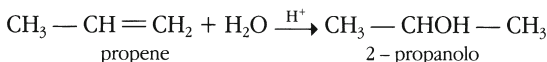
## Reazioni degli alcheni

**1. Addizione di un acido alogenidrico** (acido cloridrico, HCl, acido bromidrico, HBr, acido iodidrico, HI):

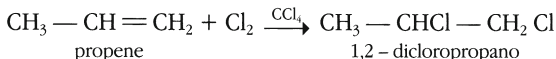
## Reazioni di addizione elettrofila



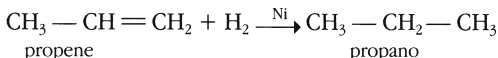
**2. Addizione di  $\text{H}_2\text{O}$  in presenza di catalizzatori ( $\text{H}^+$ ), con formazione di un alcol:**



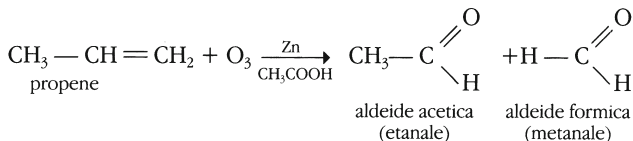
**3. Addizione di alogeni.** Un alchene reagisce con un alogeno (cloro, bromo) in  $\text{CCl}_4$  (tetracloruro di carbonio) come solvente, sommando i due atomi di alogeno al doppio legame:



**4. Addizione di  $H_2$  in presenza di catalizzatore (Ni).** Il doppio legame viene saturato e si ottiene un alcano:



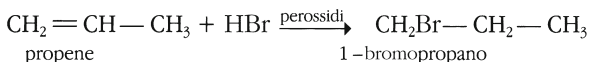
5. **Addizione di ozono ( $O_3$ )**. La molecola dell'alchene si rompe con formazione di due composti contenenti un gruppo carbonilico  $C=O$  (aldeidi e chetoni):



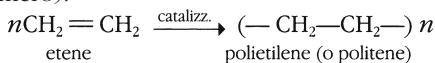
**6. Addizione radicalica di HBr** (in presenza di perossidi). In questo caso l'idrogeno si unisce al carbonio del doppio legame unito al minor numero di atomi di idrogeno (regola

Reazione di  
addizione  
radicalica

anti-Markovnikov):

Reazione di  
polimerizzazione

Un particolare tipo di reazione di addizione è quella di *polimerizzazione*. Un alchene, in opportune condizioni di temperatura e pressione e in presenza di un catalizzatore radicalico, polimerizza con formazione di una macromolecola (polimero):

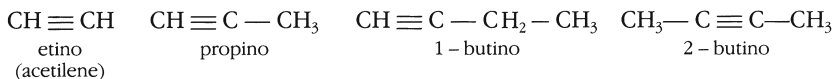


### ■ Alchini

Sono **idrocarburi insaturi** per la presenza di un **triplo legame** tra due atomi di carbonio nello stato di ibridazione *sp*. Il *triplo legame alchिनico* è formato quindi da un **legame  $\sigma$**  e da **due legami  $\pi$** .

Nomenclatura  
degli alchini

Gli alchini hanno formula generale  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ . I loro nomi si ottengono sostituendo la desinenza **-ino** alla desinenza **-ano** degli alcani corrispondenti:

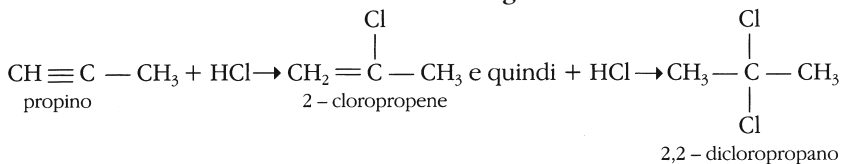
Preparazione degli  
alchini

La preparazione degli alchini avviene mediante reazioni di eliminazione analoghe a quelle degli alcheni.

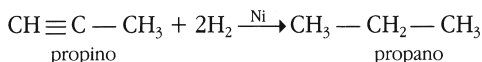
Reazioni degli  
alchini

Gli alchini danno *reazioni di addizione al triplo legame*.

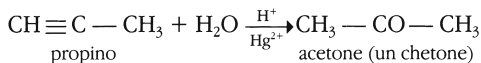
1. **Addizione di un acido alogenidrico:**



2. **Addizione di  $\text{H}_2$  in presenza di catalizzatore (Ni):**



3. **Addizione di  $\text{H}_2\text{O}$  in presenza di catalizzatori ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ):**



## ■ Alcadieni (dieni)

Sono idrocarburi caratterizzati dalla presenza nella molecola di **due doppi legami**. Hanno formula generale  $C_nH_{2n-2}$ .

I doppi legami possono essere *cumulati* (se sono uno accanto all'altro), *coniugati* (quando sono separati da un solo legame semplice), *isolati* (quando sono separati da più di un legame semplice). Il nome degli alcadieni viene assegnato sostituendo la desinenza **-diene** alla desinenza **-ene** degli alcheni e indicando con numeri le posizioni dei doppi legami. Importanti sono il primo termine della serie, l'*1,3-butadiene*,  $CH_2=CH-CH=CH_2$ , e l'*isoprene* o *2-metil-1,3-butadiene*,  $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$  impiegati nella fabbricazione della gomma sintetica. L'isoprene è anche l'unità molecolare semplice (monomero) che costituisce la gomma naturale. I metodi di preparazione e le reazioni degli alcadieni sono del tipo visto per gli alcheni.

Nomenclatura  
degli alcadieni

Butadiene e  
isoprene

## 19.3 Idrocarburi aliciclici

Sono idrocarburi alifatici aventi una **catena chiusa ad anello** di atomi di carbonio, il cui nome deriva da quello del corrispondente idrocarburo a catena aperta preceduto dal prefisso **-ciclo** (per esempio, ciclopropano, ciclobutene, cicloesene, cicloottino). Si distinguono in:

**cicloalcani**, aventi formula  $C_nH_{2n}$ ;

**cicloalcheni**, aventi formula  $C_nH_{2n-2}$ ;

**cicloalchini**, aventi formula  $C_nH_{2n-4}$ .

Le loro proprietà non si discostano molto da quelle dei corrispondenti idrocarburi a catena aperta.

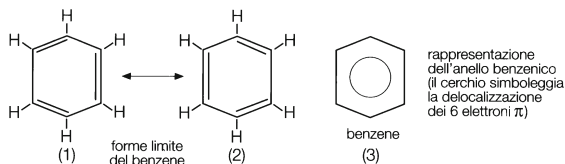
Idrocarburi  
alicyclici (a catena  
chiusa ad anello)

Cicloalcani,  
cicloalcheni,  
cicloalchini

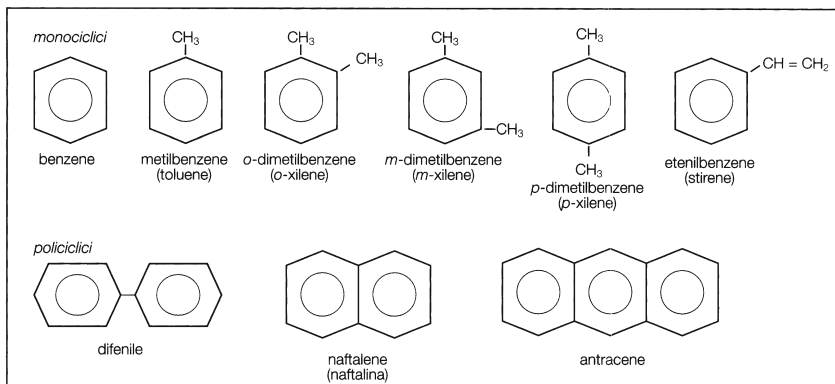
## 19.4 Idrocarburi aromatici

Gli **idrocarburi aromatici** o **areni** sono caratterizzati dalla presenza nella loro molecola di uno o più **anelli benzenici**, ai quali sono dovute le *proprietà aromatiche* (collegate alla delocalizzazione degli elettroni dei tre legami  $\pi$  sui sei atomi di carbonio dell'anello). Il capostipite degli idrocarburi aromatici è il **benzene** (presente nel catrame di carbon fossile e nel petrolio) di formula  $C_6H_6$ , la cui struttura, un *ibrido di risonanza* delle due forme limite (1) e (2), viene rappresentata come in (3):

Idrocarburi  
aromatici  
(contengono uno  
o più anelli  
benzenici)  
Benzene



## ESEMPI DI IDROCARBURI AROMATICI

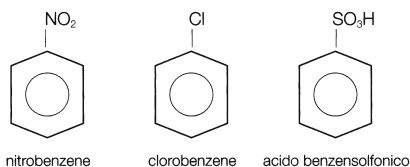


## Nomenclatura degli idrocarburi

Per la nomenclatura degli idrocarburi aromatici (e in generale dei derivati del benzene) si antepone al termine *benzene* un *prefisso* che specifica la natura del sostituito, ma spesso si ricorre a nomi tradizionali.

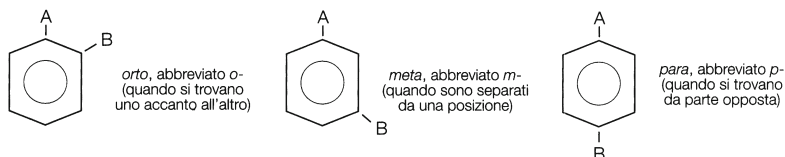
Il **radicale aromatico** o **arilico** (**Ar**) che deriva dal benzene per distacco di un atomo di carbonio è detto **fenile** ( $C_6H_5$ ). L'idrogeno legato all'anello benzenico può essere sostituito da vari gruppi funzionali mediante reazioni di *sostituzione elettrofila*. Per esempio, i seguenti composti:

## Reazioni del benzene



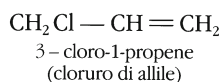
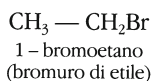
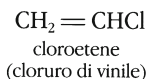
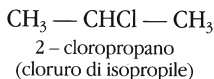
si ottengono, rispettivamente, per *nitratura* (con  $HNO_3 + H_2SO_4$ ), *alogenazione* (per esempio, con  $Cl_2 + AlCl_3$ ), *solfonazione* (con  $H_2SO_4$ ) del benzene.

Quando i sostituenti sono due (per esempio, A e B), questi si possono trovare nelle seguenti posizioni:

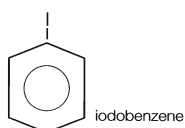
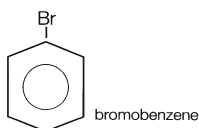
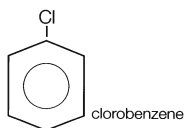
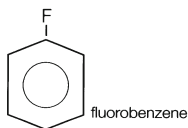


## 19.5 Alogenuri alchilici e arilici

Gli **alogenuri alchilici** contengono uno o più atomi di alogeno in una catena alifatica (*R*) e hanno formula generale ***RX*** (dove *X* = Cl; Br, I). Esempi:



Gli **alogenuri arilici** contengono uno o più atomi di alogeno legati all'anello benzenico, cioè a un radicale arilico ***Ar*** e hanno formula generale ***Ar-X***. Esempi:



## 19.6 Alcoli e fenoli

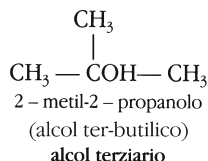
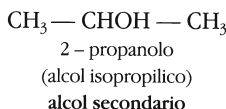
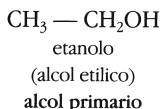
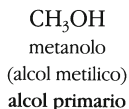
Queste due classi di composti contengono il gruppo funzionale **ossidril**, **—OH**, che, nel caso degli **alcoli** è legato a una catena alifatica (*R*), corrispondente a una formula ***R—OH***, e nel caso dei **fenoli** è legato all'anello benzenico, cioè a un radicale arilico (*Ar*), corrispondente a una formula ***Ar—OH***.

Alcoli e fenoli  
(contengono uno  
o più gruppi  
ossidril —OH)

### ■ Alcoli

Possono contenere un gruppo **—OH** (*alcoli monovalenti*) o più gruppi **—OH** legati ad altrettanti atomi di carbonio (*alcoli polivalenti*). Gli alcoli monovalenti (i principali sono il metanolo e l'etanolo, v. riquadro 1) si distinguono in primari, secondari e terziari a seconda che il gruppo **—OH** sia legato a un atomo di carbonio primario, secondario o terziario (legato cioè rispettivamente a uno, due o tre atomi di carbonio); la loro nomenclatura ha la desinenza **—olo** preceduta dal nome dell'idrocarburo corrispondente:

Nomenclatura  
degli alcoli  
monovalenti



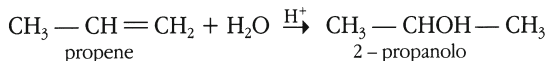


Caratteristiche  
degli alcoli

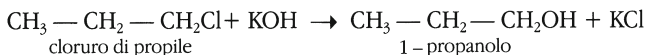
La presenza del gruppo —OH fa sì che le molecole degli alcoli possano legarsi tra loro con legami a idrogeno: gli alcoli più semplici sono perciò liquidi e sono inoltre solubili in acqua perché prevale la parte polare della molecola (ossidrilica) sulla parte non polare che è la catena idrocarburica. Gli alcoli si preparano con processi di fermentazione (in particolare l'etanolo per fermentazione del glucosio), oppure per via chimica:

Preparazione degli  
alcoli

1. **Addizione di H<sub>2</sub>O** agli alcheni (idratazione):



2. **Sostituzione nucleofila** di un alogenuro alchilico:



Reazioni degli  
alcoli

1. **Ossidazione.** Per ossidazione gli alcoli primari danno *aldeidi* o, se l'ossidazione è più spinta, *acidi carbossilici*; gli alcoli secondari danno *chetoni*.

2. **Disidratazione.** Per disidratazione gli alcoli si trasformano in *alcheni*.

3. **Esterificazione.** Per trattamento con un acido carbossilico gli alcoli danno *esteri* (v. par. 19.10):



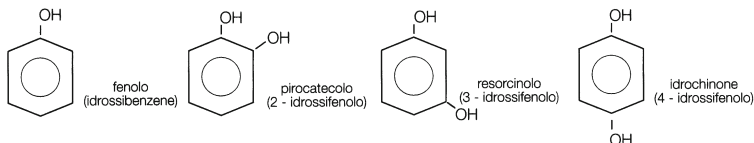
### 1. Il metanolo e l'etanolo

Il **metanolo** (CH<sub>3</sub>OH) è l'alcol più semplice. Si ottiene per distillazione secca (riscaldamento in assenza di aria) del legno. È velenoso perché attacca il sistema nervoso. Viene usato come solvente e combustibile e nella produzione della formaldeide.

L'**etanolo** (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) o alcol etilico è l'alcol comune. Si ottiene per fermentazione degli zuccheri o per idratazione dell'etene. Quello impiegato in commercio è denaturato, cioè reso imbevibile per aggiunta di metanolo. È un liquido incolore, volatile, infiammabile, dall'odore caratteristico. È usato per la preparazione di bevande alcoliche, di profumi, medicinali e come solvente.

### ■ Fenoli

Il capostipite è il **fenolo** (o idrossibenzene o acido fenico) di formula C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH; sono inoltre noti fenoli con due gruppi —OH legati all'anello benzenico (pirocatecolo, resorcinolo, idrochinone):

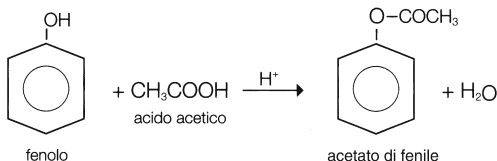


I fenoli sono composti solidi, di odore forte, solubili nei solventi organici; hanno proprietà acide molto deboli. Si usano per la preparazione di coloranti.

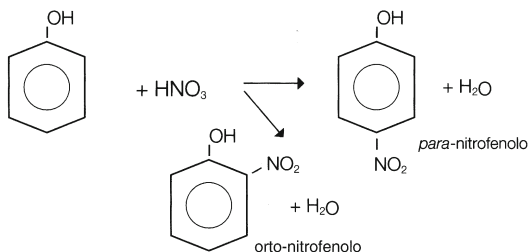
I fenoli si possono preparare trattando gli alogenuri aromatici con basi forti a elevata pressione e temperatura.

**1. Reazioni con basi forti.** Danno sali chiamati *fenati* (per esempio  $C_6H_5ONa$ , fenato di sodio).

**2. Reazioni con acidi.** Danno esteri (v. par. 19.10).



**3. Reazioni di sostituzione elettrofila.** Il gruppo  $-OH$  è un forte attivante e orienta in *-orto* o in *-para* le specie elettrofile sostituenti, per esempio:



## 19.7 Eteri

Gli **eteri** sono caratterizzati dalla presenza di un atomo di ossigeno legato a due radicali,  $R-O-R'$ , che possono essere uguali o diversi. Sono liquidi molto volatili, usati come solventi di sostanze organiche. Il più noto è l'*etere dietilico* o *dietiletere* (o etere), di formula  $C_2H_5-O-C_2H_5$ . Gli eteri si possono ottenere per disidratazione intermolecolare di alcoli:



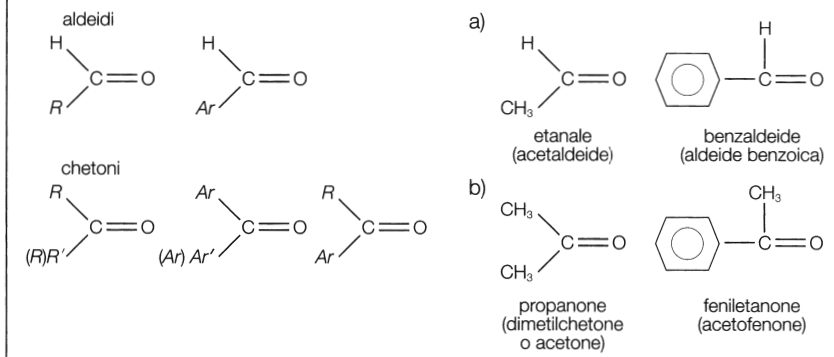
## 19.8 Aldeidi e chetoni

Sono classi di composti caratterizzati dalla presenza del gruppo funzionale  $>C=O$  (**carbonile**). Nelle *aldeidi* il carbonile è legato a un idrogeno e al carbonio di un radicale alchilico  $R$

(o arilico  $Ar$ ), nei chetoni il carbonile è legato a due atomi di carbonio di gruppi alchilici (o arilici):



## ALDEIDI E CHETONI

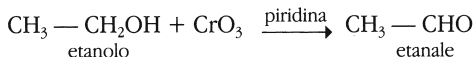


## Aldeidi

Il nome si ottiene aggiungendo al nome dell'idrocarburo corrispondente la desinenza **-ale**. Le due aldeidi più comuni della serie alifatica sono il **metanale**  $\text{HCHO}$  (aldeide formica) e l'**etanale**  $\text{CH}_3\text{—CHO}$  (acetaldeide). Il metanale è un gas, di odore pungente, usato come germicida e disinfettante, solubile in acqua (la sua soluzione acquosa è la cosiddetta formalina). L'etanale è usato, tra l'altro, per la preparazione di acido acetico e delle resine fenoliche e ureiche.

## Preparazione delle aldeidi

Le aldeidi si ottengono per ossidazione di un alcol primario, per esempio con anidride cromica ( $\text{CrO}_3$ ) in presenza di piridina.



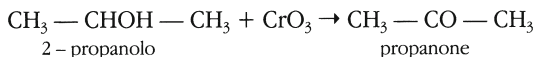
oppure dai cloruri degli acidi corrispondenti per riduzione catalitica.

## Chetoni

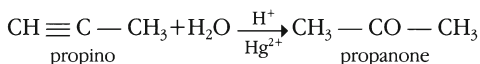
Il nome dei chetoni si ottiene aggiungendo al nome dell'idrocarburo corrispondente la desinenza **-one**. Il termine più semplice della serie alifatica è il **propanone**  $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$  (acetone), liquido incolore dall'odore caratteristico, usato come solvente.

## Preparazione dei chetoni

I chetoni si ottengono per ossidazione di un alcol secondario con  $\text{CrO}_3$ :



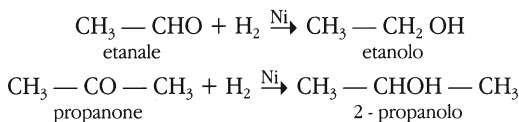
oppure dagli alchini per addizione di acqua:



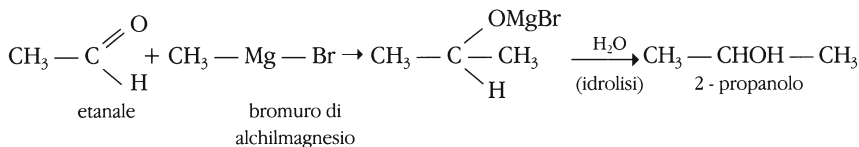
### 1. Reazioni di addizione nucleofila.

– Addizione di  $\text{H}_2$  (riduzione). Le aldeidi danno alcoli primari, i chetoni danno alcoli secondari. La riduzione si effettua per riscaldamento con un riducente, come l'idruro di litio e alluminio ( $\text{LiAlH}_4$ ) o l'idruro di sodio e boro ( $\text{NaBH}_4$ ). In questi casi, lo ione idruro ( $\text{H}^-$ ) funge da nucleofilo. Un altro possibile processo di riduzione è l'idrogenazione catalitica:

Reazioni delle aldeidi e dei chetoni



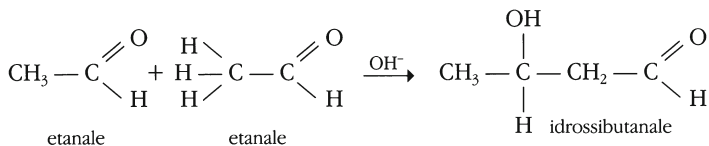
– Addizione di reattivi di Grignard (per esempio, bromuro di alchilmagnesio). Si ottengono alcoli a catena più lunga (secondari nel caso delle aldeidi, terziari nel caso dei chetoni):



### 2. Reazioni di ossidazione.

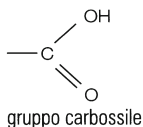
Le aldeidi si ossidano facilmente ad *acidi carbossilici*; i chetoni, invece, si ossidano solo in condizioni drastiche (ossidanti energici a caldo), con rottura di un legame carbonio – carbonio e formazioni di acidi carbossilici con catena più corta. Per esempio, il bicromato di potassio ossida l'etanale ad acido etanoico, ma non ossida l'acetone.

**3. Reazioni di condensazione.** Due molecole di aldeidi o due molecole di chetoni possono dare luogo a condensazione aldolica con formazione rispettivamente di un'idrossialdeide o di un idrossichetone:



## 19.9 Acidi carbossilici

Acidi carbossilici  
(contengono il  
gruppo carbossile)

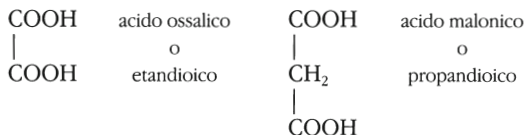


In questa classe di composti il gruppo funzionale **carbossile** è legato a una catena alifatica negli **acidi carbossilici alifatici** e al carbonio dell'anello benzenico negli **acidi carbossilici aromatici**. Il nome degli acidi carbossilici si ottiene aggiungendo al nome dell'idrocarburo corrispondente la desinenza **-oico** e facendo precedere il termine dalla parola **acido**.

| ACIDI CARBOSSILICI   |   |
|--|---|
| formula generale   | esempi di acidi carbossilici  |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{R—C—} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$  | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{—C—} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ <p>acido etanoico<br/>(acido acetico)</p> |
| $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Ar—C—} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C—} \\ \diagdown \\ \text{O} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>acido benzoico</p>    |

Acido metanoico,  
acido etanoico e  
acido propanoico

Gli acidi alifatici più semplici sono l'**acido metanoico** (o acido formico),  $\text{HCOOH}$ , l'**acido etanoico** (o acido acetico),  $\text{CH}_3\text{—COOH}$ , e l'**acido propanoico**,  $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$ . Gli acidi con due gruppi  $\text{—COOH}$  si chiamano **dicarbossilici**. In questo caso il nome ha come desinenza **-dioico**. Per esempio:

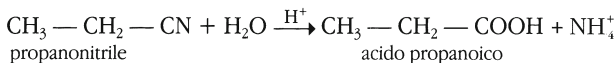


Caratteristiche  
degli acidi  
carbossilici

Preparazione degli  
acidi carbossilici

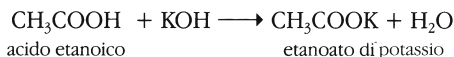
Gli acidi carbossilici solubili in soluzione acquosa si dissociano debolmente dando ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Man mano che la lunghezza della catena di atomi di carbonio aumenta, la solubilità in acqua diminuisce. Gli acidi carbossilici con un numero pari di atomi di carbonio uguale o superiore a 4 sono detti **acidi grassi** (i loro esteri con il glicerolo, noti come **trigliceridi**, sono costituenti dei grassi animali e vegetali).

Gli acidi carbossilici si ottengono per ossidazione degli alcoli primari con  $\text{KMnO}_4$ , o, nel caso degli acidi aromatici, come per esempio l'acido benzoico, per ossidazione del toluene. Anche l'idrolisi dei nitrili in ambiente acido porta alla formazione di un acido carbossilico:



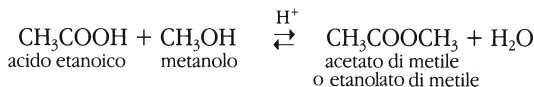
**1. Salificazione.** Gli acidi carbossilici per trattamento con le basi danno i rispettivi sali:

Reazioni degli acidi carbossilici



**2. Riduzione.** Gli acidi carbossilici vengono ridotti dai riducenti forti trasformandosi in *alcoli primari*.

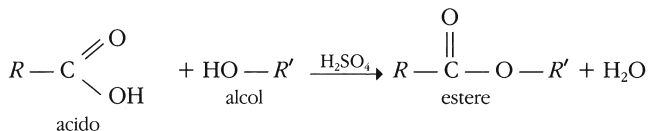
**3. Esterificazione.** Gli acidi carbossilici reagiscono con gli alcoli e i fenoli in presenza di acidi per dare gli esteri:



## 19.10 Derivati degli acidi carbossilici

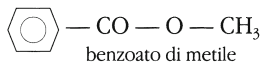
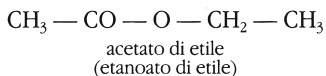
Gli esteri sono composti di formula generale  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OR}'$  che si ottengono per reazione tra un acido carbossilico e un alcol in ambiente acido (reazione di esterificazione).

Esteri



dove  $\text{R}$  e  $\text{R}'$  sono due radicali alchilici (possono anche essere radicali arilici  $\text{Ar}$  e  $\text{Ar}'$ ) uguali o diversi. Il gruppo funzionale di questa classe di composti è  $-\text{CO}-\text{O}-$ ; il loro nome si ottiene sostituendo alla desinenza dell'acido la desinenza **-ato** e aggiungendo il nome del radicale alchilico o arilico legato all'ossigeno.

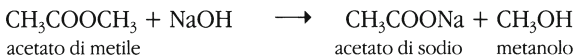
Nomenclatura degli esteri



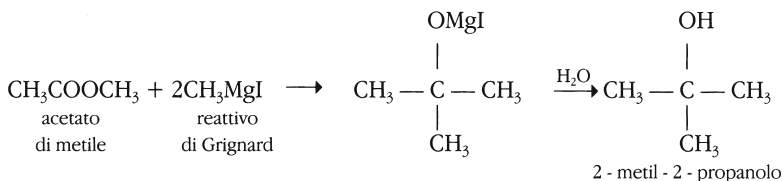
Gli esteri del glicerolo (alcol trivalente) con acidi grassi si chiamano **trigliceridi** (sono i costituenti dei grassi animali e vegetali) e appartengono alla classe dei lipidi (v. cap. 20). Gli esteri danno fondamentalmente reazioni di sostituzione nucleofila.

Reazioni degli esteri

**1. Idrolisi in ambiente basico (saponificazione):**

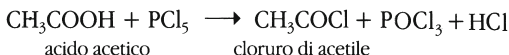


## 2. Formazione di un alcol terziario, con il reattivo di Grignard:



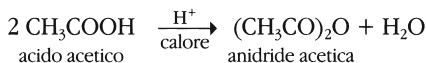
## Cloruri degli acidi

I **cloruri degli acidi** si ottengono per clorurazione degli acidi carbossilici. Il gruppo funzionale è  $\text{—COCl}$ .



## Anidridi

Le **anidridi** si ottengono per eliminazione di acqua da due molecole di acido, a caldo e in presenza di  $H^+$ . Il loro gruppo funzionale è  $-CO-O-CO-$ .



Ammidi

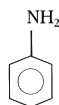
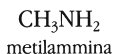
Le **ammidi** si ottengono facendo reagire i cloruri degli acidi con ammoniaca  $\text{NH}_3$ :



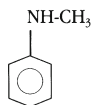
Il loro gruppo funzionale è  $-\overset{\overset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{NH}_2$ .

## 19.11 Ammine

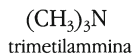
Le ammine si possono considerare derivate dell'ammoniacca per sostituzione di uno (**ammine primarie**), due (**ammine secondarie**) o tre (**ammine terziarie**) atomi di idrogeno con radicali alchilici o arilici:



anilina



N-metilanilina



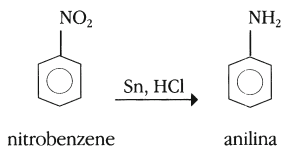
## Caratteristiche delle ammine

Le ammine più semplici sono gas o liquidi solubili in acqua con la quale formano legami a idrogeno; la solubilità diminuisce con l'aumentare del numero di atomi di carbonio della catena. Le ammine hanno proprietà basiche per la presenza del doppietto elettronico non condiviso dell'atomo di azoto.

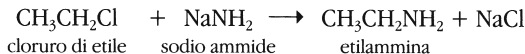
Le ammine si possono preparare per:

Preparazione delle ammine

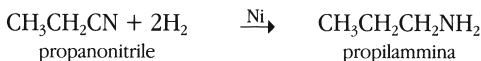
1. Riduzione dei nitroderivati:



2. Sostituzione dell'alogeno degli alogenuri alchilici primari:



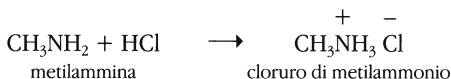
3. Riduzione dei nitrili:



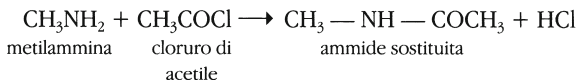
Le ammine si comportano da agenti nucleofili.

Reazioni delle ammine

1. Salificazione:



2. Formazione di ammidi sostituite:



## 19.12 Composti polifunzionali

Si dicono polifunzionali i composti nella cui molecola sono presenti due o più gruppi funzionali. Amminoacidi

Gli **amminoacidi** sono composti contenenti un *gruppo amminico* e un *gruppo carbossilico*.

Gli amminoacidi sono le unità strutturali costituenti delle *proteine* (v. cap. 20), nelle quali sono uniti per mezzo di un legame ammidico —NH—CO— (*legame peptidico*) tra il gruppo amminico di un amminoacido e quello carbossilico di un altro. Gli amminoacidi naturali sono una ventina.

Gli **idrossiacidi** sono caratterizzati dalla presenza nella molecola del gruppo —OH e del gruppo —COOH. Idrossiacidi

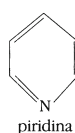
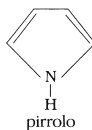
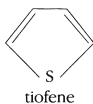
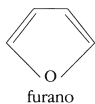
Le **idrossialdeidi** e gli **idrossichetoni** contengono nella molecola il gruppo carbonilico C=O e uno o più gruppi —OH. Idrossialdeidi e idrossichetoni



## 19.13 Composti eterociclici

Composti  
eterociclici

Sono composti organici ciclici contenenti un anello pentatomico o esatomico di cui fa parte *un atomo diverso dal carbonio* (O, S o N) detto eteroatomo. I più importanti anelli eterociclici con un solo eteroatomo sono:



## 19.14 Polimeri

Definizione

I **polimeri** sono composti naturali o sintetici a elevata massa molecolare, costituiti da molecole di grandi dimensioni (**macromolecole**). I polimeri derivano dalla combinazione (*polimerizzazione*) di molecole di piccole dimensioni e a basso peso molecolare, detti *monomeri*, che si concatenano tra di loro secondo lunghe sequenze e che rappresentano le unità strutturali dei polimeri. Un polimero formato da un solo tipo di monomero è detto **omopolimero** (per esempio, il polietilene che risulta dall'unione di numerose molecole di etilene); un polimero formato dall'unione di due o più tipi di monomero è detto **copolimero** (per esempio, il nailon è una poliammide formata dall'unione, secondo una sequenza alternata, di molecole di acido adipico e di esametildiammina). Sono polimeri importanti sostanze naturali come la cellulosa, le proteine, la gomma naturale, come pure materiali sintetici di fondamentale interesse tecnologico, come le materie plastiche.

Classificazione dei  
polimeri

In base al grado di polimerizzazione (g. di p.) cioè al numero di unità strutturali, i polimeri possono essere distinti in **bassi polimeri** (g. di p. tra 10 e 100), **medi polimeri** (g. di p. tra 100 e 1000) e **alti polimeri** (g. di p. superiore a 1000), questi ultimi caratterizzati dal maggiore interesse applicativo. La classificazione più generale dei polimeri comunque è basata sul tipo di reazione di polimerizzazione attraverso cui si formano. Si distinguono le due grandi classi dei polimeri di *addizione* e dei polimeri di *condensazione* (nel primo caso le molecole dei monomeri, che in genere presentano un doppio legame, si sommano le une alle altre dando il polimero come unico prodotto finale; nel secondo caso le molecole dei monomeri si legano le une alle altre con eliminazione di molecole secondarie di piccole dimensioni, principalmente acqua).

I polimeri in cui i gruppi sostituenti sono disposti con elevata regolarità lungo la catena della macromolecola assumono una struttura simile a quella che si riscontra in un cristallo (di ciò si

avvantaggiano le caratteristiche meccaniche e chimiche del polimero). Ne è un esempio il **polipropilene isotattico**, in cui tutti i gruppi sostituenti  $R$  sono disposti dalla stessa parte rispetto a un piano. Un polimero si definisce **sindiotattico** se i gruppi sostituenti si alternano rispetto a un piano, **atattico** se la disposizione spaziale dei gruppi sostituenti è casuale.

## GLOSSARIO

**Idrocarburi.** Composti organici formati da carbonio e idrogeno. Si distinguono in alifatici e aromatici.

**Radicale alchilico.** Residuo della molecola di un alcano privata di un atomo di idrogeno.

**Radicale arilico.** Residuo della molecola di un'arene privata di un atomo di idrogeno dell'anello.

**Alcoli.** Composti alifatici in cui è presente il gruppo  $\text{—OH}$  (ossidrile).

**Fenoli.** Composti aromatici in cui l'ossidrile è legato all'anello benzenico.

**Eteri.** Composti in cui il gruppo funzionale  $\text{—O—}$  è legato a due radicali (alchilici o arilici).

**Carbonile.** Il gruppo funzionale  $\text{=CO}$ .

**Aldeidi e chetoni.** Composti in cui è presente il gruppo carbonile.

**Carbossile.** Il gruppo funzionale  $\text{—COOH}$ .

**Acidi carbossilici.** Classe di composti che contengono il gruppo funzionale  $\text{—COOH}$ .

**Esteri.** Composti contenenti il gruppo funzionale  $\text{—CO—O—}$ .

**Ammine.** Composti derivanti dall'ammoniacca per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con radicali alchilici o arilici.

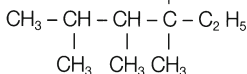
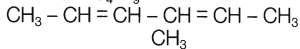
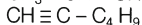
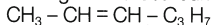
**Aminoacidi.** Composti in cui è presente il gruppo amminico e il carbossile.

## Test di verifica

- 1** Scrivere la reazione di combustione del propano.

.....

- 2** A quale serie appartiene ciascuno dei seguenti idrocarburi?



Scrivere il nome di ciascuno di essi.

.....

- 3** Scrivere le formule e i nomi dei gruppi alchilici che contengono 4 atomi di carbonio.

.....

- 4** Scrivere la formula di struttura dei seguenti composti: 2 - pentino; 2,3 - dimetil-1,3 - esadiene; 3-etil - 1 pentino

.....

- 5** Descrivere i legami carbonio-carbonio nel benzene.

.....



# 20 Composti organici di interesse biologico

Alcuni gruppi di composti organici rivestono un'importanza fondamentale per gli organismi viventi, essendo i costituenti chimici delle cellule, di cui rendono possibile lo svolgimento delle molteplici funzioni. Questi composti organici di rilevanza biologica, le cui molecole (dette anche **biomolecole**) sono in genere complesse, includono i **glucidi o zuccheri**, i **lipidi**, le **proteine** e gli **acidi nucleici (DNA e RNA)**.

## 20.1 Le molecole biologiche

Le cellule viventi sono formate da molecole organiche, prevalentemente complesse e di grandi dimensioni (macromolecole), risultanti fondamentalmente dalla combinazione di quattro elementi – **carbonio (C)**, **idrogeno (H)**, **ossigeno (O)** e **azoto (N)** – ai quali si associano meno frequentemente **fosforo (P)** e **zolfo (S)**.

I liquidi cellulari sono formati da soluzioni acquose contenenti in forma ionica elementi quali sodio (Na), potassio (K), magnesio (Mg), calcio (Ca), cloro (Cl). Altri elementi essenziali alla vita sono presenti in tracce (per esempio, ferro, iodio, rame, zinco, manganese, fluoro, silicio).

Lo studio delle molecole costituenti degli organismi viventi, dette anche **molecole biologiche** o **biomolecole**, e delle loro trasformazioni è oggetto della **biochimica**.

La biochimica

Le molecole biologiche possono essere suddivise in quattro gruppi fondamentali: *glucidi o zuccheri*, *lipidi*, *proteine* e *acidi nucleici* (v. tab. 20.1); un altro gruppo particolare di composti, a struttura chimica eterogenea, è quello delle *vitamine*.

**Tabella 20.1**  
**I GRUPPI FONDAMENTALI DI MOLECOLE BIOLOGICHE**

| <i>gruppo</i>      | <i>funzione</i>  |
|--------------------|--|
| glucidi o zuccheri | fonte di energia (in tutti gli organismi); componenti strutturali (nelle piante) |
| lipidi             | riserva di energia; componenti strutturali (membrane cellulari)                  |
| proteine           | componenti strutturali; fattori di regolazione di numerosi processi biochimici   |
| acidi nucleici     | supporto delle informazioni genetiche e della loro trasmissione                  |

## 20.2 Glucidi o zuccheri

Glucidi o zuccheri

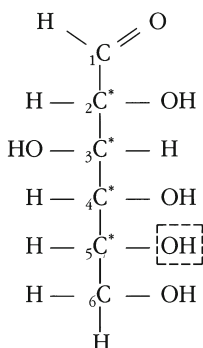
I **glucidi** o **zuccheri**, noti anche come **carboidrati**, sono composti formati da carbonio, idrogeno e ossigeno. Le molecole dei glucidi possono essere semplici o complesse (queste ultime derivano dalla *condensazione* di due o più molecole semplici; e a loro volta possono essere scisse in molecole semplici per *idrolisi*). In base alla loro complessità crescente, i glucidi si suddividono in *monosaccaridi*, *disaccaridi* e *polisaccaridi*.

### ■ Monosaccaridi

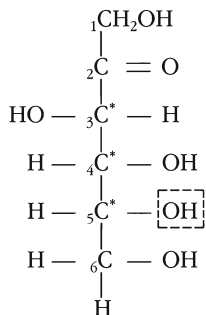
Detti anche **zuccheri semplici** (perché non si scindono per idrolisi in molecole più piccole), sono costituiti in genere da catene di 3, 4, 5 o 6 atomi di carbonio e sono denominati corrispondentemente *triosi*, *tetrosi*, *pentosi* ed *esosi*. Gli esosi sono i monosaccaridi più comuni. Tutti gli atomi di carbonio portano *gruppi alcolici* ( $-\text{OH}$ ), tranne uno che fa parte di un *gruppo aldeidico* ( $-\text{CHO}$ ) oppure *chetonico* ( $>\text{CO}$ ): nel primo caso, lo zucchero è detto **aldoso**, nel secondo caso **chetoso** (così, per esempio, uno zucchero con 6 atomi di carbonio potrà essere un *aldoesoso* o un *chetoesoso*). Tutti i monosaccaridi possiedono **centri chirali**, cioè atomi di carbonio legati a quattro sostituenti diversi (indicati come  $\text{C}^*$ ), per cui possono esistere in più forme **stereoisomere** (destrogi e levogire). I monosaccaridi sono distinti in due serie, D e L, a seconda che il gruppo  $-\text{OH}$  legato al penultimo atomo di carbonio sia rappresentato, rispettivamente, a destra o a sinistra rispetto alla catena. Per esempio, il D-glucosio e il D-fruttosio saranno così rappresentati:

Aldosi e chetosi

Serie D e serie L



D-glucosio (aldoesoso)



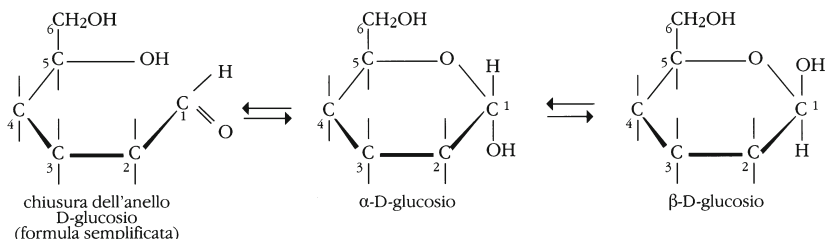
D-fruttosio (chetoesoso)

Le forme D e L dello stesso monosaccaride sono enantiomeri. In soluzione, i monosaccaridi con 5 o 6 atomi di carbonio esistono in equilibrio (fenomeno della *mutarotazione*)

**1. Il glucosio**

Il *glucosio* (detto anche *destrosio* perché ruota verso destra il piano della luce polarizzata) viene utilizzato nei processi di fermentazione e di respirazione cellulare allo scopo di ottenere molecole ad alto contenuto energetico (adenosintrifosfato o ATP) che costituiscono la "scorta" di energia dell'organismo. Il glucosio può essere sintetizzato esclusivamente dagli organismi fotosintetici (piante, alghe azzurre e alcuni batteri), che, per questa capacità, vengono chiamati *autotrofi*. Negli animali i glucidi assunti come alimenti durante la digestione vengono demoliti a glucosio; in base alle necessità sono in parte immediatamente utilizzati nella respirazione cellulare ed eliminati come  $\text{CO}_2$  dai polmoni; la parte in eccesso viene immagazzinata per lo più in forma di grassi trigliceridi, nel tessuto adiposo, e una quantità minore in glicogeno, nel fegato e nei muscoli.

con due forme cicliche, chiuse ad anello (dette  $\alpha$  e  $\beta$  a seconda della posizione del gruppo  $\text{—OH}$  legato al  $\text{C}^1$  e con diverso potere rotatorio del piano della luce polarizzata):



Le forme  $\alpha$  e  $\beta$  di un monosaccaride sono diastereoisomeri.

**Ribosio e desossiribosio** (entrambi aldopentosi), sono costituenti degli acidi nucleici (v. par. 20.5).

Il **glucosio** (aldoesoso), è la fonte energetica per tutti i viventi (v. riquadro 1).

Il **fruttosio** è molto diffuso in natura, specialmente nella frutta. Altri monosaccaridi (per esempio, il **galattosio**) sono presenti in natura in genere combinati come disaccaridi.

Principali  
monosaccaridi

**■ Disaccaridi**

Derivano dalla condensazione di due molecole di monosaccaridi nella forma ciclica, con eliminazione di una molecola d'acqua. Il legame che si forma tra le molecole di monosaccaridi, costituito da un ponte formato da un atomo di ossigeno, è detto **legame glicosidico**. I tre più importanti disaccaridi sono il **saccarosio**, il **maltosio** e il **lattosio** (v. tab. 20.2).

Principali  
disaccaridi

**Tabella 20.1**  
**I PRINCIPALI DISACCARIDI**

| nome       | struttura             | caratteristiche   |
|------------|-----------------------|---|
| saccarosio | glucosio + fruttosio  | è il comune zucchero da tavola, ricavato dalla barbabietola o dalla canna da zucchero                       |
| maltosio   | glucosio + glucosio   | si forma durante la germinazione dell'orzo per idrolisi incompleta dell'amido ad opera dell'enzima diastasi |
| lattosio   | galattosio + glucosio | presente nel latte (circa 45 g/l nel latte di mucca)  |

■ **Polisaccaridi**

Amido

Sono macromolecole, formate comunemente dall'unione di molte molecole di glucosio mediante *legami glicosidici*. I più importanti sono l'amido, la cellulosa e il glicogeno.

Cellulosa

L'**amido** formato da **catene di  $\alpha$ -glucosio**, (costituito da due frazioni: **amilosio**, per il 20%, con catene lineari e **amilopectina**, per l'80%, con catene ramificate). È ampiamente diffuso nel mondo vegetale, dove svolge la funzione di materiale energetico di riserva. Nella digestione, gli enzimi presenti nell'organismo sono in grado di idrolizzare i legami  $\alpha$ -glicosidici dell'amido, liberando molecole di glucosio. La **cellulosa** è formata da **catene (lineari) di  $\beta$ -glucosio**. È il costituente fondamentale delle pareti delle cellule vegetali. È il polisaccaride più abbondante in natura, costituente per circa il 50% del legno. Per la disposizione spaziale dei legami  $\beta$ -glicosidici, gli enzimi digestivi dell'uomo e di molti altri animali non sono in grado di idrolizzare la cellulosa come avviene per l'amido. Il processo è invece possibile per i ruminanti, per l'azione di batteri e protozoi presenti nel tubo digerente.

Glicogeno

Il **glicogeno** è formato da **catene ramificate di  $\alpha$ -glucosio**. È il polisaccaride di riserva degli animali, dove si concentra soprattutto nel fegato e nei muscoli.

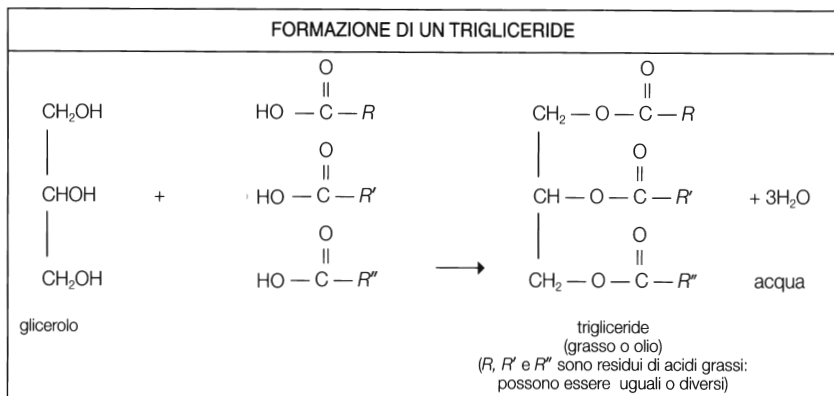
**20.3 Lipidi**

Lipidi

I **lipidi** sono composti con proprietà chimiche e caratteristiche strutturali eterogenee, accomunati dal fatto di essere insolubili in acqua e solubili in solventi apolari (per la presenza nelle molecole di catene idrocarburiche). Le principali classi dei lipidi sono: i **trigliceridi** (costituenti del tessuto adiposo e aventi la funzione di riserva di energia), le **cere** (costituenti del rivestimento esterno di fiori e frutti), i **fosfolipidi** (costituenti delle membrane cellulari) e gli **steroidi** (che svolgono importanti funzioni a livello del sistema endocrino).

Trigliceridi

I **trigliceridi** sono composti di origine vegetale o animale,



**esteri dell'alcol trivalente glicerolo** (propantriolo o glicerina) con acidi carbossilici (detti acidi grassi).

I trigliceridi rivestono grande importanza alimentare, oltre che biologica, essendo i costituenti dei tessuti di riserva (per esempio, il tessuto adiposo) e sono in grado di fornire un'elevata quantità di energia (ca 9 kcal/g contro le 4 kcal/g dei glucidi). Il numero degli atomi di carbonio degli acidi grassi costituenti varia da 4 a 24 ed è sempre pari. Gli **acidi grassi** possono essere **saturi** (privi di doppi legami) o **insaturi** (contenenti uno o più doppi legami): i trigliceridi formati in prevalenza da acidi saturi sono solidi a temperatura ambiente (per esempio, il burro, il sego, il lardo) e sono comunemente detti **grassi**; quelli in cui sono presenti in maggioranza acidi mono o polinsaturi sono liquidi e sono indicati più propriamente come **oli**. In presenza di soluzioni alcaline (contenenti basi) i trigliceridi subiscono *idrolisi* o saponificazione (reagiscono con acqua scindendosi), formando glicerolo e sali alcalini di acidi grassi detti **saponi**. Le **cere** sono composti di origine sia vegetale sia animale, *esteri di acidi grassi saturi e di alcoli* monovalenti a lunga catena.

I **fosfolipidi** derivano dall'esterificazione di due *funzioni ossidriliche del glicerolo con acidi grassi*, mentre la *terza funzione è esterificata con acido fosforico*, legato a sua volta al residuo di una molecola organica polare. I fosfolipidi sono caratterizzati dalla presenza di gruppi idrofili, solubili in acqua, e di gruppi idrofobi, insolubili in acqua. In soluzione acquosa tendono ad aggregarsi formando un doppio strato. Chiudendosi su se stesse, le lamine costituite dal *doppio strato lipidico* vengono a delimitare uno spazio interno e in tal modo fungono da membrana nelle cellule (*membrane cellulari*).

Grassi e oli

Cere

Fosfolipidi

Caratteristiche dei fosfolipidi



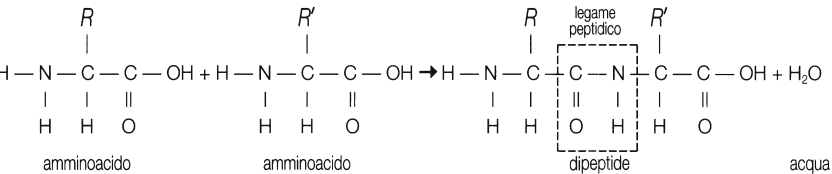
**Steroidi**  
**Colesterolo**

Gli **steroidi** sono composti complessi (policiclici) che, quando è presente una funzione alcolica (—OH), sono detti **steroli**. Il più noto sterolo è il **colesterolo**, presente nei tessuti degli organismi animali, che rappresenta il punto di partenza metabolico per la sintesi degli **ormoni steroidei** (comprendenti gli ormoni sessuali, maschili e femminili – per esempio, testosterone, progesterone – e gli **ormoni corticosteroidi** – per esempio, il cortisolo).

20.4 Proteine

**Proteine**  
**Legame peptidico**

Le **proteine** sono composti a elevata massa molecolare che derivano dall'unione di un numero molto elevato di molecole di **amminoacidi**. L'enorme varietà di proteine esistenti è dovuta all'elevato numero di possibili combinazioni tra la ventina di amminoacidi naturali (v. tab. 20.2). Gli amminoacidi si uniscono l'un l'altro attraverso la formazione di un **legame peptidico** tra l'azoto del gruppo amminico di una molecola e il carbonio del gruppo carbossilico di un'altra, con eliminazione di una molecola d'acqua (reazione di condensazione).



**Poliipeptidi e proteine**

Si parla di **proteine** quando la massa molecolare relativa è superiore a 10 000, altrimenti di **poliipeptidi**. La reazione inversa a quella di formazione delle proteine è detta **idrolisi**, nel corso della quale avviene la scissione negli amminoacidi costituenti (è ciò che si verifica nella digestione delle proteine).

| Tabella 20.2<br>AMMINOACIDI NATURALI |       |             |       |
|--------------------------------------|-------|-------------|-------|
| nome comune                          | sigla | nome comune | sigla |
| alanina                              | ala   | istidina*   | his   |
| arginina*                            | arg   | leucina*    | leu   |
| asparagina                           | asn   | lisina*     | lys   |
| aspartico, acido                     | asp   | metionina*  | met   |
| cisteina                             | cys   | prolina     | pro   |
| fenilalanina*                        | phe   | serina      | ser   |
| glicina                              | gly   | tirosina    | tyr   |
| glutammico, acido                    | glu   | treonina*   | thr   |
| glutammina                           | gln   | triptofano* | try   |
| isoleucina*                          | ile   | valina*     | val   |
| * amminoacido essenziale             |       |             |       |

## ■ Struttura delle proteine

Si possono individuare i seguenti quattro livelli di organizzazione spaziale di una molecola proteica:

1. **struttura primaria**, rappresentata dalla sequenza degli amminoacidi che costituiscono la catena polipeptidica; Struttura primaria
2. **struttura secondaria**, che può essere a *elica* (stabilizzata da numerosi legami a idrogeno tra i vari amminoacidi della catena) o, meno frequentemente, a *foglio pieghettato*; Struttura secondaria
3. **struttura terziaria**, determinata dal ripiegamento su se stessa della catena polipeptidica, in seguito all'instaurarsi di legami intramolecolari; Struttura terziaria
4. **struttura quaternaria**, caratteristica di proteine formate da più sub-unità (catene polipeptidiche) e relativa al modo in cui tali sub-unità sono disposte spazialmente (l'emoglobina del sangue è un esempio di proteina a struttura quaternaria formata da quattro sub-unità); Struttura quaternaria

A temperature superiori a 70 °C circa e in ambiente fortemente acido o basico, i legami deboli delle strutture secondarie, terziarie e quaternarie si rompono nella maggior parte delle proteine, che perdono la loro funzionalità biologica: tale processo è detto **denaturazione**.

Rottura dei legami delle proteine: denaturazione

## ■ Classificazione e funzione delle proteine

Si distinguono due grandi classi di proteine: le **proteine semplici**, costituite esclusivamente di amminoacidi, e le **proteine complesse** o **coniugate** in cui sono presenti anche molecole di natura diversa, in genere a basso peso molecolare (detti **gruppi prostetici**). Le proteine in base alla forma delle molecole si classificano anche in:

- **proteine globulari**, solubili in acqua, includenti, per esempio, l'**albumina** (contenuta nel bianco d'uovo), le **proteine del sangue** e alcuni **enzimi** (v. riquadro 2);
- **proteine fibrose**, dette anche strutturali in quanto contribuiscono alla formazione delle strutture degli organismi, insolubili in acqua, includenti, per esempio, il **collagene** (presente nella pelle e nel tessuto connettivo) e la **cheratina** (costituente delle unghie e dei capelli).

Le proteine svolgono una grandissima varietà di funzioni biologiche, riassunte nella tabella 20.3.

## 20.5 Acidi nucleici

Gli **acidi nucleici** sono composti formati da molecole di grandi dimensioni e complessità, così detti perché presenti nel nucleo cellulare di tutti gli organismi eucarioti. Rivestono straordinaria importanza biologica in quanto sono depositari dell'informazione genetica e della sua trasmissione di generazione in generazione, nonché responsabili della direzione e del controllo della sintesi delle proteine (*sintesi proteica*) necessarie alla vita degli organismi.

Acidi nucleici

**Tabella 20.3**  
**PRINCIPALI FUNZIONI DELLE PROTEINE**

| <i>funzione</i>  | <i>proteine</i>   |
|--|---|
| organizzazione del DNA nei cromosomi   | <b>nucleoproteine</b> (istoni, protamine)   |
| difesa immunitaria   | <b>glicoproteine</b> (anticorpi o immunoglobuline)  |
| trasporto di lipidi nel sangue   | <b>lipoproteine</b>   |
| regolazione endocrina dell'attività di tessuti e organi  | <b>ormoni</b> (per esempio, insulina, adrenocorticotropico, tireotropina, somatotropina)              |
| supporto meccanico; movimento muscolare, movimento di ciglia e flagelli; strutturazione della membrana cellulare | <b>proteine strutturali</b> (per esempio, collagene, elastina, actina, miosina, proteine di membrana) |
| catalisi enzimatica  | <b>enzimi</b> (per esempio, DNA-polimerasi, piruvato deidrogenasi, glucosio 6-fosfato deidrogenasi)   |
| regolazione dell'espressione genica  | <b>fattori induttori e repressori</b>   |

**2. Gli enzimi** Gli **enzimi** sono sostanze di natura proteica che svolgono la funzione di **catalizzatori biologici**, accelerando la velocità delle reazioni biochimiche (di sintesi o di demolizione) che avvengono all'interno della cellula (la velocità di tali reazioni è aumentata più di un milione di volte). Ciascun enzima è specifico di una data reazione o di un gruppo di reazioni simili. Molti enzimi sono attivi solo se associati a un *cofattore* (per esempio, uno ione metallico o una struttura organica più complessa, detta *coenzima*, che spesso è una vitamina; in questi casi la parte proteica è detta *apoenzima*). La produzione degli enzimi è controllata dai geni.

*Modello di azione di un enzima.* L'attività catalitica è svolta solo da una piccola porzione della molecola enzimatica detta **sito attivo** che lega il substrato (le molecole che devono essere fatte reagire) attraverso legami deboli che dipendono dalla precisa disposizione degli atomi del sito attivo.

Il DNA e l'RNA sono costituiti da nucleotidi

Vi sono due tipi di acidi nucleici: l'**acido desossiribonucleico** o **DNA** e l'**acido ribonucleico** o **RNA**. Sono entrambi polimeri di elevata massa molecolare, formati dalla combinazione di unità più semplici (monomeri) dette **nucleotidi**.

Struttura dei nucleotidi

I **nucleotidi** sono a loro volta formati da tre componenti:

1. un **radicale fosforico** (o gruppo fosfato);
2. uno **zucchero monosaccaride pentoso**;
3. una **base azotata**.

I nucleotidi del DNA e dell'RNA si distinguono per lo zucchero (**desossiribosio nel DNA; ribosio nell'RNA**) e per una delle quattro basi azotate che possono contenere (**adenina, A, guanina, G, citosina, C e timina, T nel DNA**; le prime tre più l'**uracile, U**, al posto della timina, nell'RNA).

Il **radicale fosforico** unisce tra di loro i vari nucleotidi formando l'impalcatura delle macromolecole degli acidi nucleici.

## ■ DNA

La molecola del **DNA** è costituita da *due filamenti di nucleotidi* collegati da legami a idrogeno e avvolti in *una doppia spirale (doppia elica)*. Il collegamento avviene tra le basi azotate dei due filamenti, che si abbinano a coppie esclusive “**adenina A - timina T (A-T)**” e “**citosina C - guanina G (C-G)**”.

Questa particolare struttura permette al DNA di *replicarsi* (cioè duplicarsi) con relativa semplicità: le due eliche si separano gradualmente e su ciascuna può crescere un'altra elica, con la formazione infine di due doppie eliche uguali.

Le informazioni sono memorizzate secondo un “linguaggio” chimico, basato sull'ordine con cui si susseguono nella molecola del DNA le quattro diverse basi azotate (**codice genetico**). Le informazioni sono trasmesse, tramite l'RNA, nei siti della cellula dove avviene la sintesi proteica, in modo che gli amminoacidi si uniscano tra di loro secondo un ordine ben determinato, tale da produrre una specifica proteina.

Replicazione del DNA

Codice genetico

## ■ RNA

La molecola di **RNA** è formata da un solo filamento avvolto a elica. Esistono vari tipi di RNA con funzioni specifiche; i due principali sono l'**RNA-messaggero (m-RNA)** e l'**RNA di trasporto (t-RNA)**. Sull'm-RNA vengono trascritte le informazioni del DNA, mentre il t-RNA deve trasdurre le informazioni dell'mRNA nella sintesi corretta delle proteine attraverso l'unione di amminoacidi nella giusta successione.

m-RNA e t-RNA

## 20.6 Vitamine

Le **vitamine** sono composti organici a struttura eterogenea necessari in piccole quantità per lo svolgimento di importanti funzioni negli organismi viventi. L'uomo e molti animali non sono in grado di produrre vitamine nel proprio organismo e pertanto le devono introdurre attraverso gli alimenti; le piante, al contrario, sono in grado di sintetizzarle autonomamente e per questo rappresentano la principale fonte di vitamine per gli animali. Molte vitamine fungono da **coenzimi**, ossia coadiuvano l'azione di enzimi. Le vitamine sono classificate in due grandi gruppi in rapporto alla loro solubilità in acqua (**vitamine idrosolubili**) o nei grassi (**vitamine liposolubili**). Le vitamine idrosolubili comprendono le vitamine del gruppo B, la vitamina C e la vitamina H. Le vitamine liposolubili comprendono la vitamina A, D, E e K.

Vitamine

Vitamine idrosolubili e vitamine liposolubili

## GLOSSARIO

**Glucidi o zuccheri.** Composti costituiti da carbonio, idrogeno e ossigeno, sono suddivisi in monosaccaridi, disaccaridi e polisaccaridi.

I glucidi, detti anche carboidrati, sono fonte di energia per tutti gli organismi viventi e costituiscono il materiale strutturale delle piante.

**Lipidi.** Composti che comprendono i trigliceridi, i fosfolipidi, le cere e gli steroidi, aventi in comune il fatto di essere insolubili in acqua.

**Proteine.** Composti costituiti da macromolecole formate da unità di amminoacidi (catene polipeptidiche) e che assumono caratteristi-

che disposizioni spaziali. Hanno una grande varietà di funzioni strutturali e regolatrici.

**Enzimi.** Sostanze di natura proteica che agiscono da catalizzatori nelle reazioni biochimiche, abbassandone l'energia di attivazione.

**Acidi nucleici.** Composti formati da molecole complesse costituite da unità dette nucleotidi. Comprendono il DNA o acido desossiribonucleico e l'RNA, acido ribonucleico. Gli acidi nucleici sono depositari dell'informazione genetica e dirigono la sintesi proteica.

## Test di verifica

**1** Qual è la funzione principale dei glucidi?

- ☐ a di trasporto
- ☐ b strutturale
- ☐ c energetica
- ☐ d ormonale

**2** I trigliceridi sono costituiti da:

- ☐ a amminoacidi
- ☐ b acidi grassi e glicerolo
- ☐ c steroidi
- ☐ d monosaccaridi

**3** Elenca almeno tre funzioni delle proteine.

.....

**4** Le proteine:

- ☐ a contengono alcune unità di amminoacidi
- ☐ b sono caratterizzate dalla presenza di legami peptidici
- ☐ c contengono solo un tipo di amminoacidi
- ☐ d presentano il fenomeno della mutarotazione

**5** Quali sono le differenze tra il DNA e l'RNA?

.....

## RISPOSTE

1. c; 2. b; 3. par. 20.4; 4. b; 5. par. 20.5.

# 21 Chimica e ambiente

---

*L'esistenza degli organismi viventi è legata al continuo scambio tra **biosfera** e ambiente fisico di elementi e composti chimici: questi ultimi, grazie alla **fotosintesi** e ad altri processi, vengono continuamente sottratti all'ambiente dagli organismi viventi che, dopo averli incorporati in materia organica, li restituiscono all'ambiente stesso per essere di nuovo riutilizzati (**cicli biogeochimici**). In seguito all'attività umana, sono introdotte nell'ambiente sostanze di rifiuto costituite da composti organici e inorganici che, ove superino certi livelli di concentrazione, interferiscono con gli equilibri dinamici alla base dei cicli biogeochimici (**inquinamento**). In questi fenomeni sono quindi coinvolti **processi chimici** e **biochimici** spesso di natura complessa. Per tale motivo, la chimica affiancata da altre discipline quali la biologia, l'ecologia e l'ingegneria ambientale svolge un ruolo molto importante nello studio dei meccanismi dei fenomeni inquinanti e nella ricerca di soluzioni per limitarne o annullarne gli effetti.*

## 21.1 Biosfera ed ecosistemi

L'ambiente fisico della superficie terrestre può essere genericamente suddiviso in tre zone o "sfere" corrispondenti ai diversi stati di aggregazione – gassoso, liquido o solido – che le caratterizzano: l'**atmosfera** (l'insieme dei gas che costituiscono l'aria), l'**idrosfera** (l'insieme delle acque, interessato dal ciclo idrologico, v. riquadro 1) e la **litosfera** (l'insieme delle sostanze solide che formano le rocce e i suoli delle terre emerse).

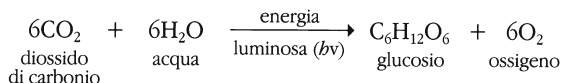
Il complesso di tutti gli ambienti fisici del pianeta in grado di ospitare forme di vita e di tutti gli organismi che popolano tali ambienti è definito **biosfera**. La biosfera è suddivisa in unità funzionali detti **ecosistemi**.

Per **ecosistema** si intende l'insieme formato da una comunità di organismi viventi in una determinata area e dal suo specifico ambiente fisico, al quale gli organismi sono legati da complesse interazioni e scambi di energia e di materia.

I processi vitali che si svolgono negli ecosistemi sono basati su una rete di trasformazioni chimiche che risultano, da un lato, nella **sintesi di materia organica (biomassa)**, cioè di **molecole organiche complesse con legami "ricchi" di energia** (carboidrati, proteine, lipidi) a partire da composti inorganici semplici (acqua, diossido di carbonio, sali minerali) prelevati dall'ambiente, dall'altro, nella **degradazione** della materia organica a **composti inorganici semplici con legami "poveri" di energia**, che vengono restituiti all'ambiente per essere riutilizzati. Questo ciclo di trasformazioni deve essere alimentato

Fotosintesi  
clorofilliana

dal Sole con un apporto continuo di energia radiante che viene utilizzata dalle piante verdi per mezzo della fotosintesi clorofilliana per trasformare in materia organica anidride carbonica e acqua secondo la seguente reazione:

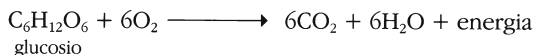


Catene alimentari

In un ecosistema, le piante verdi (oltre alle alghe unicellulari eucariote, ad alcuni ceppi di batteri e alle alghe azzurre) sono i *produttori* e come tali sono il punto di partenza delle **catene alimentari** (v. riquadro 2).

Respirazione

Tutti gli organismi ricavano energia dalle molecole organiche prodotte nella fotosintesi attraverso la **respirazione** (che è una reazione di ossidazione inversa alla fotosintesi), esemplificata nella seguente reazione:

**1. Il ciclo dell'acqua**

L'acqua riveste un'importanza biologica fondamentale in quanto è il mezzo entro cui si svolge la maggior parte delle reazioni metaboliche e, inoltre, nelle piante l'acqua prende parte alla fotosintesi e al trasporto dei sali prelevati nel terreno e delle sostanze organiche elaborate.

Di tutta l'acqua presente sulla Terra il 97,4% è costituito da acqua salata (oceani e mari) e il restante 2,6% da acqua dolce presente sulle terre emerse che, per la maggior parte, è "intrappolata" in ghiacciai e racchiusa in falde sotterranee; di questa, solo una piccola frazione, pari allo 0,015%, è direttamente disponibile per l'uomo.

Il **ciclo idrologico** o **ciclo dell'acqua** si svolge essenzialmente attraverso i due processi dell'**evaporazione** (trasformazione dallo stato liquido allo stato di vapore per opera dell'energia solare) e della **condensazione** del vapore e successiva **precipitazione** come pioggia o neve.

Nei vegetali, la perdita di acqua come vapore viene più precisamente indicata come **traspirazione**, poiché viene controllata dagli stessi organismi attraverso la regolazione di aperture presenti nell'epidermide fogliare, dette stomi. Dell'acqua che precipita sulla Terra, una parte ritorna verso il mare scorrendo in superficie o fluendo nel sottosuolo.

**2. Le catene alimentari**

Una **catena alimentare** è una successione di organismi in cui gli uni si alimentano di quelli che li precedono e, a loro volta, costituiscono alimento per quelli che li seguono. Le catene alimentari, a livelli successivi, collegano i **produttori** (le piante verdi) a tutti gli altri organismi, che sono i **consumatori**, distinti in: **consumatori primari** (erbivori che si nutrono direttamente di vegetali), **consumatori secondari** (carnivori che si nutrono di erbivori), **consumatori terziari** (carnivori che si nutrono di altri carnivori) ecc. fino ad arrivare ai **decompositori**, che comprendono invertebrati, funghi e batteri, che si nutrono di vegetali e di animali morti, operandone la decomposizione in composti semplici che sono rimessi in ciclo.

## 21.2 I cicli biogeochimici

Tutti gli atomi dei composti chimici che vanno a formare la materia vivente sono destinati a ritornare nell'ambiente fisico, andando a costituire "serbatoi" da cui, nell'arco di tempi più o meno estesi, vengono di nuovo prelevati per fabbricare altra sostanza organica, e così via. In tal modo, si instaura una *circolazione* degli elementi chimici dagli organismi all'ambiente e viceversa, secondo un complesso e fondamentale gioco di processi in *equilibrio dinamico*, che prendono il nome di **cicli biogeochimici**.

I **principali cicli biogeochimici** sono quelli del *carbonio*, dell'*ossigeno* e dell'*azoto*, detti anche *cicli gassosi* in quanto le riserve o serbatoi principali dei rispettivi elementi sono principalmente costituiti da gas atmosferici: *diossido di carbonio*, *ossigeno* e *azoto*, questi ultimi in forma di molecole biatomiche (altri due importanti cicli naturali sono il *ciclo del fosforo* e il *ciclo dello zolfo*).

I principali cicli biogeochimici

### ■ Ciclo del carbonio e ciclo dell'ossigeno

Il **ciclo del carbonio**, strettamente intrecciato al **ciclo dell'ossigeno** (v fig. 21.1), si svolge attraverso due tappe fondamentali:

1. **fissazione del diossido di carbonio atmosferico**,  $\text{CO}_2$ , cioè sua trasformazione in *composti organici*, per mezzo della fotosintesi operata dalle piante terrestri e marine; in questa fase si forma contemporaneamente *ossigeno*,  $\text{O}_2$  (che proviene dalla dissociazione dell'acqua).

2. **Ritorno del diossido di carbonio all'atmosfera** in seguito alla degradazione biologica della materia organica (respirazione, decomposizione aerobica e fermentazione per opera di batteri e funghi) e alle reazioni di combustione (incendi di vegetazione e uso di combustibili fossili). In tutti questi processi eccetto la fermentazione *viene consumato ossigeno*.

Una piccola frazione di carbonio si accumula nei fondali oceanici come *sedimenti* costituiti da resti di alghe e di animali marini, i cui gusci o scheletri sono formati da *carbonato di calcio* insolubile. Questi sedimenti danno origine nel tempo a *rocce calcaree*. Negli strati superiori dell'atmosfera l'ossigeno per azione della radiazione solare si trasforma parzialmente in *ozono*, che assorbe i raggi ultravioletti dannosi per gli esseri viventi, riformando di nuovo ossigeno.

### ■ Ciclo dell'azoto

Il **ciclo dell'azoto** inizia con la **fissazione dell'azoto** molecolare ( $\text{N}_2$ ) – non utilizzabile direttamente dalla maggior

Fissazione dell'azoto



parte degli esseri viventi –, cioè con la sua trasformazione in composti inorganici (per esempio, in forma di ammoniaca o di ione ammonio, di nitrati e di nitriti). Ciò può avvenire in seguito a reazioni che si svolgono nell'atmosfera provocate dalla luce solare (reazioni fotochimiche) o dall'azione di fulmini, oppure per opera di microrganismi specializzati che vivono nel terreno liberi o nelle radici delle leguminose (**azotofissatori**). Una terza via è praticata dall'uomo attraverso la fissazione industriale di azoto nel corso della quale si ottengono *fertilizzanti azotati* impiegati in agricoltura. L'azoto fissato viene incorporato dalle piante in composti organici (**amminoacidi e proteine**), che attraverso la catena alimentare vengono distribuiti agli animali (incapaci di utilizzare l'azoto minerale).

L'azoto organico viene restituito all'ambiente dagli animali e dalle piante sia sotto forma di scorie azotate prodotte durante il loro metabolismo, sia sotto forma di spoglie dopo la loro morte. Speciali batteri del suolo provvedono a trasformare le sostanze organiche azotate in ammoniaca, o ioni ammonio (**ammonificazione**), che da altri batteri viene trasformata in nitriti e infine in nitrati (**nitrificazione**), di nuovo disponibili all'utilizzo da parte delle piante. Un terzo tipo di batteri trasforma infine i nitrati in azoto molecolare (**denitrificazione**), restituendolo all'atmosfera.

Ammonificazione  
e nitrificazione

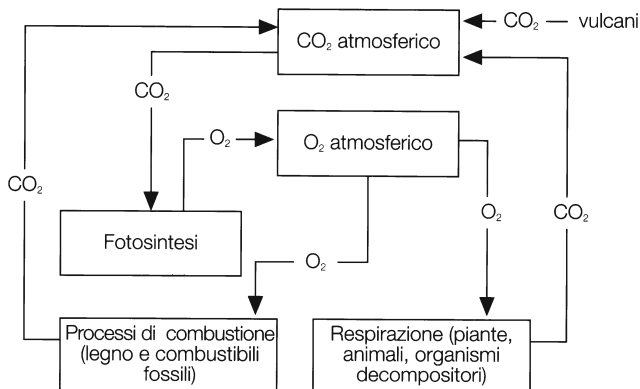
### 21.3 Inquinamento: aspetti generali

Definizione di  
inquinamento

Si definisce **inquinamento** l'insieme delle alterazioni provocate nell'ambiente in seguito all'immissione nell'atmosfera, nelle acque e nel suolo di sostanze contaminanti, nocive sia per la loro intrinseca tossicità, sia perché immesse in dosi eccedenti la naturale *capacità di autodepurazione* degli ecosistemi. Come risultato, le caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche dell'ambiente vengono modificate in senso sfavorevole alla vita degli organismi vegetali e animali (uomo compreso). Le sostanze inquinanti sono costituite da residui o sottoprodotti dell'attività industriale (produzione di energia e di beni di consumo) e agricola (uso di fertilizzanti e pesticidi, deiezioni animali) e da rifiuti biologici civili.

Gli effetti delle sostanze inquinanti introdotte nell'ambiente in modo continuativo e incontrollato sommandosi alla distruzione fisica degli habitat naturali operata dall'uomo (attraverso la *deforestazione*, l'*alterazione idrogeologica del territorio*, l'*espansione di insediamenti urbani e industriali*) hanno finito per intaccare l'integrità della biosfera in numerosi punti, compromettendo la qualità dell'esistenza dell'uomo stesso.

**Figura 21.1**  
IL CICLO DEL CARBONIO E DELL'OSSIGENO



All'inquinamento concorre una serie di cause di fondo tra di loro variamente intrecciate: tra queste, la crescita demografica, la progressiva ed esasperata concentrazione urbana della popolazione e il corrispondente aumento dei bisogni, a cui fa riscontro un aumento esplosivo della produzione di beni di consumo.

## 21.4 Inquinamento dell'atmosfera

Le principali fonti di inquinamento atmosferico sono gli impianti di riscaldamento domestico, i motori degli autoveicoli a combustione interna, gli impianti termici industriali, le centrali termoelettriche e gli impianti di incenerimento di rifiuti solidi. A queste fonti, cui si deve la liberazione nell'atmosfera di *diossido di carbonio*, *monossido di carbonio*, *diossido di zolfo*, *ossidi di azoto*, *piombo*, *particelle sospese*, *idrocarburi*, vanno anche aggiunti numerosi settori industriali (chimico, metallurgico, estrattivo) e di consumo finale responsabili dell'emissione di sostanze quali, per esempio, *composti organici di varia natura* (tra cui *clorofluorocarburi*) (v. tab. 21.1).

Quando una sostanza gassosa viene immessa nell'atmosfera, può dare luogo a differenti effetti (alcuni molto complessi e non del tutto chiariti) a seconda della sua reattività e/o della sua capacità di trattenere il calore terrestre.

Le fonti  
dell'inquinamento  
atmosferico

Effetti  
dell'inquinamento  
atmosferico

### ■ Piogge acide

È un tipo di inquinamento causato dalla presenza nell'ac-

qua piovana di acido solforico e acido nitrico, che si formano in seno all'atmosfera, in seguito a reazioni di ossidazione del diossido di zolfo e degli ossidi di azoto provenienti dalla combustione di combustibili fossili. Come effetto si determina l'*aumento dell'acidità* delle precipitazioni a valori anormalmente elevati (confrontabili con quelli dell'aceto, ma talvolta superiori). Le piogge acide colpiscono soprattutto gli ecosistemi forestali e lacustri e inoltre provocano danni a carico del patrimonio architettonico (disgregano le pietre da costruzioni calcaree).

### ■ Smog fotochimico

È un tipo di inquinamento provocato dall'azione della luce solare su composti quali gli *ossidi di azoto* e gli *idrocarburi* e favorito da particolari condizioni meteorologiche. La fotodissociazione causata dalla luce solare sugli ossidi di azoto provoca la formazione di specie molto reattive che innescano complesse reazioni a catena (tra i prodotti secondari figura l'ozono).

### ■ Buco dell'ozono

È legato all'immissione nell'atmosfera di sostanze poco reattive, come i *clorofluorocarburi*, che possono diffondere nella troposfera e raggiungere la stratosfera dove interagiscono con l'ozono distruggendolo in seguito alla liberazione di cloro atomico, Cl (che si lega all'ozono, O<sub>3</sub>, liberando ossigeno, O<sub>2</sub>).

### ■ Intensificazione dell'effetto serra

Viene chiamato *effetto serra* il fenomeno per cui l'energia che viene emessa dalla superficie terrestre verso lo spazio (in prevalenza come radiazione infrarossa), per bilanciare il flusso di energia ricevuta dal Sole, è parzialmente assorbita da alcuni gas presenti nell'atmosfera (detti gas-serra) e da questi rinviata nuovamente verso la Terra. In tal modo viene ritardata la dispersione di energia e si instaura una *temperatura media* alla superficie terrestre maggiore di quella che si verificherebbe in assenza dei suddetti gas. Il principale gas responsabile dell'effetto serra è il diossido di carbonio, di cui è stato rilevato un sensibile aumento di concentrazione nell'atmosfera durante il secolo scorso.

Tale aumento è conseguente all'uso di combustibili fossili e, in parte, alla deforestazione. Si è anche constatato che altri gas, in gran parte legati all'attività umana, esercitano effetto serra: tra questi figurano il *metano*, il *protossido di azoto* e i *clorofluorocarburi*. Come risultato, si ipotizza una *intensificazione dell'effetto serra*, che comporterebbe un aumento della temperatura media terrestre, con conseguente parziale sciogli-

Effetto serra e  
attività umana

**Tabella 21.1**  
**I PRINCIPALI INQUINANTI ATMOSFERICI**

| <i>inquinante</i>   | <i>origine ed effetti</i>  |
|---|--|
| diossido di carbonio (CO <sub>2</sub> )   | si forma in ogni processo di combustione di sostanze contenenti carbonio. La sua concentrazione atmosferica è passata dalle 280-290 parti per milione all'inizio del secolo scorso, alle attuali 380 all'incirca. Le conseguenze di questo aumento sono essenzialmente connesse all'intensificazione dell' <i>effetto serra</i>  |
| monossido di carbonio (CO)  | si forma in seguito alla combustione incompleta dei combustibili contenenti carbonio. La fonte principale di CO sono gli autoveicoli. L'ossido di carbonio è una <i>sostanza velenosa</i> , in quanto ha un'affinità per l'emoglobina del sangue 240 volte superiore a quella dell'ossigeno  |
| diossido di zolfo (SO <sub>2</sub> )  | si forma nella combustione del carbone e del petrolio, in seguito all'ossidazione dello zolfo e di suoi componenti in essi presenti come impurezze, e in altri processi industriali. Le centrali termoelettriche e gli impianti termici industriali sono ritenuti le fonti principali di SO <sub>2</sub> , che è un inquinamento molto pericoloso per la salute umana, perché esercita un'azione irritante sulle vie respiratorie. Nell'atmosfera l'SO <sub>2</sub> dà origine all'acido solforico, che contribuisce alle <i>piogge acide</i>  |
| ossidi di azoto: monossido di azoto (NO) e diossido di azoto (NO <sub>2</sub> ) | gli ossidi di azoto, si formano nei processi di combustione a elevata temperatura, specialmente se avvengono a pressione superiore a quella atmosferica, come nei motori a combustione interna. Sono entrambi pericolosi per la salute, essendo irritanti delle vie respiratorie. Concorrono, inoltre, a provocare lo <i>smog fotochimico</i> e le <i>piogge acide</i> (originano l'acido nitrico)   |
| piombo  | le emissioni gassose di piombo nell'atmosfera derivano dalla combustione di benzina che lo contiene come additivo antidetonante. Il piombo può provocare una forma di avvelenamento detta saturnismo. Per tale motivo, una direttiva della UE ha vietato, dal 1° gennaio 2000, la commercializzazione, nei Paesi membri, delle benzine contenenti piombo   |
| clorofluorocarburi  | sono composti derivati dal metano, dall'etano e da altri alcani per sostituzione totale di atomi di idrogeno con atomi di fluoro e di cloro, caratterizzati da elevata inerzia chimica (hanno vita media superiore ai 65 anni); trovano vari impieghi (fluidi frigoriferi per impianti frigoriferi, agenti espandenti per materie plastiche, solventi in elettronica). Sembra dimostrato che essi provocano la <i>diminuzione dell'ozono stratosferico</i> in seguito al distacco di cloro atomico che reagisce con l'ozono; è comunque in corso la loro sostituzione graduale con prodotti meno dannosi, come previsto da accordi internazionali  |
| particelle sospese  | si tratta di particelle solide o liquide costituite da elementi o composti chimici provenienti da processi di combustione o da altre attività industriali (fonderie, cementifici, fabbriche di ceramiche) e che rimangono in sospensione per tempi più o meno lunghi nell'atmosfera. Le particelle sospese sono dannose, in quanto possono penetrare nell'apparato respiratorio e provocare vari disturbi. Contribuiscono, inoltre, all'imbrattamento degli edifici e concorrono a formare quella dispersione atmosferica di "fumo" e nebbia nota come <i>smog</i> . Particolarmente pericolose sono le polveri sottili, le cosiddette PM <sub>10</sub> , particelle microscopiche il cui diametro è uguale o inferiore a 10 µm (10 millesimi di millimetro); esse diventano più nocive al diminuire delle loro dimensioni, perché così raggiungono parti sempre più interne dell'apparato respiratorio, fino agli alveoli polmonari |
| composti organici volatili  | vengono così designati gli <i>idrocarburi</i> , provenienti dalla combustione incompleta soprattutto di combustibili liquidi, e i loro derivati ossigenati (aldeidi e chetoni), che si formano per reazione con ozono e monossido di azoto. I composti organici volatili contribuiscono a formare lo <i>smog fotochimico</i>   |

mento dei ghiacci delle calotte polari e innalzamento del livello dei mari; inoltre, potrebbero verificarsi modificazioni climatiche (per ora difficilmente valutabili).

## 21.5 Inquinamento delle acque

Nel suo ciclo idrologico, l'acqua è interessata da svariatissime fonti di inquinamento, alcune dovute all'immissione diretta di sostanze contaminanti, altre all'ingresso indiretto nei corpi idrici di inquinanti provenienti dall'atmosfera e dal suolo.

Le cause  
dell'inquinamento  
idrico

Le cause di **inquinamento idrico** (v. tab. 21.2) sono principalmente dovute a effluenti urbani, industriali e agricoli non sottoposti a procedimenti di depurazione (v. riquadro 3) (come previsto nella maggior parte dei casi dalla legislazione), che interessano sia le acque superficiali sia le acque sotterranee o di falda. Specifiche forme di **inquinamento** delle acque sono quelle provocate da petrolio.

Potere  
autodepurante  
delle acque

Le acque naturali possiedono un **potere autodepurante**, che si manifesta nella capacità di decomporre biologicamente (biodegradare) le sostanze organiche di provenienza animale e vegetale, e anche alcune sintetiche, oltre ai sali inorganici del fosforo e dell'azoto e a vari composti inorganici. Tale processo avviene in condizioni aerobiche e richiede la presenza di ossigeno, che i microrganismi trovano disciolto nelle acque. La richiesta di ossigeno è espressa da due parametri, detti *domanda biochimica di ossigeno* o **BOD** e *domanda chimica di ossigeno* o **COD**. Il BOD (da *Biochemical Oxygen Demand*) è la quantità di ossigeno (in mg/l) necessaria ai microrganismi per biodegradare le sostanze organiche presenti in uno scarico.

BOD e COD

Il COD esprime la quantità di ossigeno necessaria per degradare sia le sostanze organiche ossidabili biologicamente, sia quelle non biodegradabili, ma che possono essere ossidate solo chimicamente e in tempi molto più lunghi. Se la richiesta di ossigeno di un corpo idrico è eccessiva, e quindi supera la capacità di riossigenazione, subentrano fenomeni putrefattivi, nel corso dei quali vengono liberate sostanze tossiche e/o maleodoranti: come conseguenza, si ha una degradazione dell'ecosistema acquatico e questo fenomeno si manifesta in misura accentuata nell'*eutrofizzazione*.

Eutrofizzazione

L'**eutrofizzazione** è un fenomeno connesso all'eccessivo apporto di sostanze nutrienti (in particolare fosfati e nitrati usati come fertilizzanti) in un corpo idrico. Ciò provoca un'abnorme proliferazione di vegetazione sommersa, la cui successiva decomposizione, che richiede un forte consumo di ossigeno disciolto, può compromettere la vita dell'ecosistema acquatico.

## 21.6 Inquinamento del suolo

Le cause dell'**inquinamento del suolo** sono in parte le stesse che interessano l'aria (inquinanti atmosferici che ricadono sul terreno) e le acque (fertilizzanti, antiparassitari, acque irrigue contaminate), in parte specifiche, legate allo smaltimento dei rifiuti solidi urbani (RSU) e di fanghi provenienti dagli impianti di depurazione delle acque. Gli effetti più gravi dell'inquinamento del suolo sono legati, oltre che a fenomeni di accumulo nelle catene alimentari (in particolare di antiparassitari e di sostanze tossiche contenute nei fertilizzanti come impurezze, quali arsenico, cadmio, piombo), alla perdita di fertilità e alla predisposizione all'erosione accelerata.

Le cause dell'inquinamento del suolo

## 21.7 Strategie e interventi a difesa della qualità dell'ambiente

Alla base di ogni strategia per limitare gli effetti e la portata dell'inquinamento ambientale sta l'adozione di tecnologie produttive pulite, che consentano di impiegare nel modo più razionale ed economico possibile le risorse (materie prime ed energia) e, al tempo stesso, di minimizzare la quantità di rifiuti e residui (gassosi, liquidi e solidi) connessi alla fabbricazione e all'uso dei prodotti.

Alcuni esempi di intervento a difesa dell'ambiente sono di seguito riassunti:

**Risparmi energetici** conseguiti recuperando il calore a bassa temperatura emesso nelle centrali termoelettriche e disperso nell'ambiente: attraverso la produzione combinata di energia elettrica e calore (*cogenerazione*) l'energia termica può essere utilizzata in impianti centralizzati per il riscaldamento a distanza (*teleriscaldamento*) di abitazioni.

Risparmi energetici

**Riciclaggio dei rifiuti solidi** al fine di recuperarne componenti utili (per esempio, carta, metalli, plastica, vetro) attraverso la raccolta differenziata.

Riciclaggio

**Impiego di combustibili "puliti"** (come il metano per usi domestici) o a basso tenore di zolfo (responsabile della formazione di diossido di zolfo).

Combustibili puliti

**Riutilizzazione delle acque di scarico industriali**, previo trattamento all'interno della stessa fabbrica di provenienza o di stabilimenti vicini, e **depurazione capillare delle acque di scarico** dei centri urbani.

Riutilizzazione delle acque di scarico

**Ottimizzazione dei cicli produttivi** per ridurre il volume e il carico di inquinanti.

Interventi in agricoltura e industria

Introduzione in agricoltura di **pesticidi più selettivi** e nel contempo meno dannosi, unitamente al ricorso a mezzi che

**3. Depurazione delle acque** I trattamenti di depurazione delle acque sono distinti in *meccanici, biologici e chimico-fisici*.

*Trattamenti meccanici.* Permettono di rimuovere i materiali grossolani presenti in un'acqua e sono da considerarsi trattamenti preliminari sia a quelli biologici sia a quelli chimico-fisici. Comprendono: *grigliatura* (rimozione dei solidi grossolani), *dissabbiatura* (rimozione delle sabbie), *sedimentazione* (rimozione delle particelle sospese).

*Trattamenti biologici.* Sono basati sull'azione di microrganismi. I principali trattamenti biologici comportano, a seconda dei microrganismi utilizzati, una *digestione* (o *fermentazione*) *anaerobica* (cioè in assenza di ossigeno), o una *digestione aerobica* (in presenza di ossigeno); in quest'ultimo caso si ricorre ai microrganismi (batteri, funghi, alghe, protozoi) riuniti in ammassi a forma di fiocchi detti *fanghi attivi*, mantenuti in sospensione nelle acque inquinate, di cui consentono la depurazione per mezzo di processi di ossidazione biologica (nel corso dei quali utilizzano come nutrimento le sostanze organiche presenti nell'acqua inquinata, quale quella di uno scarico urbano). Al termine del trattamento i fanghi, opportunamente stabilizzati, possono essere utilizzati nella concimazione agricola.

*Trattamenti chimico-fisici.* Sono molto vari e sono utilizzabili sia autonomamente, sia in combinazione con i trattamenti biologici. Essi comprendono:

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| coagulazione e flocculazione   | Hanno lo scopo di far precipitare determinate sostanze, con l'aiuto di sostanze <i>flocculanti</i> , costituite da <i>idrossidi metallici</i> (in genere di ferro o alluminio) |
| neutralizzazione               | Trattamento con <i>acidi</i> o <i>basi</i> , per regolare il pH su valori accettabili  |
| filtrazione                    | Ha lo scopo di rimuovere le particelle sospese   |
| demineralizzazione             | Serve ad allontanare determinati metalli, per mezzo di resine a scambio ionico   |
| assorbimento su carbone attivo | Si sfrutta la grande capacità di quest'ultimo di trattenere le sostanze organiche, come i solventi   |
| ultrafiltrazione               | Permette di rimuovere le sostanze organiche resistenti alla biodegradazione, mediante l'impiego di particolari membrane selettive  |

Marmitte catalitiche

ne limitino l'impiego (per esempio, lotta biologica, coltivazione di varietà più resistenti ai parassiti). Applicazione di **marmitte catalitiche** agli scarichi degli autoveicoli (e limitazione del traffico urbano attraverso il potenziamento dei trasporti collettivi e la creazione di isole pedonali). Costruzione degli insediamenti industriali in **zone ventilate**.

**Tabella 21.2**  
**PRINCIPALI FONTI DI INQUINAMENTO DELLE ACQUE**

|                       |  |
|-----------------------|--|
| effluenti urbani      | contengono soprattutto sostanze organiche biodegradabili provenienti dal metabolismo umano, accanto a prodotti chimici di varia natura (tra cui solventi organici) derivati da attività artigianali e commerciali e dall'impiego domestico di prodotti, quali i detersivi  |
| effluenti industriali | possono contenere una vasta serie di composti chimici inorganici e organici provenienti dalla produzione di varie attività industriali (principalmente chimica, farmaceutica, petrolchimica, cartaria, tessile, galvanica, conciaria e alimentare); i composti inorganici comprendono acidi e basi forti, solfuri, cianuri, fluoruri, solfiti, sali metallici e non, metalli e non metalli tossici (arsenico, cadmio, cromo esavalente, rame, mercurio, nichel, piombo, selenio); i composti organici includono oli minerali, fenoli, solventi |
| effluenti agricoli    | provengono dallo smaltimento di deiezioni animali degli allevamenti (in particolare suini); a queste si sommano fertilizzanti e antiparassitari, che, mediante la pioggia, sono in parte trascinati nei corsi d'acqua superficiali e in parte possono penetrare nel terreno fino a raggiungere la falda acquifera, contaminando l'acqua potabile   |
| scarichi di petrolio  | il <i>petrolio</i> è l'inquinante marino più diffuso a causa della pratica deprecabile di scaricare in mare dalle petroliere le acque di lavaggio delle cisterne, del ripetersi di incidenti che coinvolgono petroliere, dell'estrazione di petrolio dalle piattaforme marine continentali   |



## GLOSSARIO

**Biosfera.** L'insieme degli ambienti fisici della Terra (idrosfera, atmosfera e litosfera) in grado di ospitare forme di vita.

**Ecosistema.** L'insieme indissolubile costituito da una comunità di popolazioni e dal suo ambiente fisico, legati tra di loro da complesse interazioni che comprendono scambi di energia e di materia. Una fondamentale interazione tra gli organismi di un ecosistema si esplica attraverso le catene alimentari.

**Cicli biogeochimici.** Percorsi seguiti dagli elementi chimici e dai loro composti, necessari alla vita, nel loro continuo trasferimento dall'ambiente fisico agli organismi viventi e viceversa. I principali sono i cicli del carbonio, dell'ossigeno e dell'azoto.

**Ciclo idrologico.** Si svolge essenzialmente attraverso i due processi dell'evaporazione (passaggio dell'acqua dallo stato liquido a quello di vapore) e della condensazione (passaggio dallo stato di vapore allo stato liquido) e successiva precipitazione come pioggia o neve.

**Inquinanti atmosferici.** Sono principalmente: il diossido di carbonio ( $\text{CO}_2$ ), l'ossido di carbonio (CO), gli ossidi di azoto ( $\text{NO}_2$ , NO), il diossido di zolfo ( $\text{SO}_2$ ), i composti organici volatili (idrocarburi e derivati), le particelle sospese, il piombo e i clorofluorocarburi.

**Inquinanti delle acque.** Sono principalmente: effluenti urbani (scarichi fognari), effluenti industriali, effluenti agricoli.

## Test di verifica

**1** Quali sono i principali effetti dell'inquinamento atmosferico?

.....

**2** Che cos'è l'eutrofizzazione?

.....

**3** Cita alcuni rimedi per ridurre l'inquinamento.

.....

**4** Qual è la causa dell'intensificazione dell'effetto serra?

.....

## RISPOSTE

1. v. paragrafo 21.4; 2. v. paragrafo 21.5; 3. v. paragrafo 21.7; 4. v. paragrafo 21.4.

# CHIMICA

SCHEMI E TAVOLE DI SINTESI. DISEGNI ESPLICATIVI

# TUTTO

Studio • Riepilogo • Sintesi

## TITOLI DELLA COLLANA

BIOLOGIA - CHIMICA - DIRITTO - ECONOMIA AZIENDALE  
ECONOMIA POLITICA E SCIENZA DELLE FINANZE  
FILOSOFIA - FISICA - FRANCESE - GEOGRAFIA ECONOMICA  
INGLESE - LATINO - LETTERATURA FRANCESE  
LETTERATURA GRECA - LETTERATURA INGLESE  
LETTERATURA ITALIANA - LETTERATURA LATINA  
LETTERATURA SPAGNOLA - LETTERATURA TEDESCA  
MUSICA - NOVECENTO - PSICOLOGIA E PEDAGOGIA  
SCIENZE DELLA TERRA - SOCIOLOGIA - SPAGNOLO - STORIA  
STORIA DELL'ARTE - TEDESCO